Arendt

8° Chem.
402 c

17. 22.

GRUNDRISS

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE.

A. 22.

GRUNDRISS

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

FÜR MITTLERE UND HÖHERE SCHULEN

UND FÜR LEHRERSEMINARE

VON

DR. RUDOLF ARENDT,

LEHRER DER CHEMIE AN DER ÖFFENTLICHEN HANDELSLEHRANSTALT ZU LEIPZIG.

MIT ZAHLREICHEN REPETITIONSFRAGEN UND STÖCHIOMETRISCHEN AUFGABEN.

LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1876.

g. n. 1811.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Uebersetzungsrecht vorbehalten.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

VORWORT.

Dieser Grundriss ist für die Hand des Schülers bestimmt. Er ist mehr als ein blosser Auszug aus meinem „Lehrbuch der anorganischen Chemie.“ Zwar hält er den dort zur Durchführung gebrachten methodischen Lehrgang in aller Strenge ein und schliesst sich auch in Bezug auf die Eintheilung des Stoffes ganz und gar dem Lehrbuch an; allein folgende Abänderungen lassen ihn doch als ein selbständiges Werk erscheinen:

1. Der Stoff ist wesentlich gekürzt. Ich habe auf Grund fortgesetzter Erfahrungen und eingehender Erwägungen Alles beseitigt, was für den Unterricht in der Chemie, wie er an Schulen überhaupt gehandhabt werden kann, entbehrlich oder überflüssig erscheint. Dagegen ist Alles, was für den inneren Zusammenhang des Lehrgebäudes nothwendig ist, erhalten geblieben.

2. Den inductiven Charakter der Lehrmethode habe ich mit noch grösserer Schärfe und Klarheit dadurch hervorzuheben gesucht, dass überall Versuche, Beobachtungen und Ergebnisse getrennt behandelt sind. Der Versuch bietet nur die thatsächliche Grundlage für die Beobachtung, welche der Schüler selbst anzustellen veranlasst ist. Das Ergebniss ist die aus der Beobachtung abgeleitete Schlussfolgerung. Die Einzelergebnisse vereinen sich zu Hauptergebnissen, welche überall durch auffallenden Druck hervorgehoben sind. So

wird der Schüler fort und fort zu Schlussfolgerungen vom Besonderen zum Allgemeinen angehalten und darin geübt — eine Schule der inductiven Logik.

3. Ganz neu hinzugefügt sind die Repetitionsfragen und die stöchiometrischen Aufgaben, welche sich den einzelnen Capiteln des Lehrbuchs streng anschliessen. Die Fragen können, je nachdem es der Lehrer für angemessen hält, mündlich oder schriftlich beantwortet werden; sie sind so gewählt, dass sie einerseits das Gedächtnissmaterial befestigen und andrerseits den inneren Zusammenhang der Lehren fort und fort erneuern.

4. Neu bearbeitet ist ferner die Lehre von dem Atom- und Molecularvolum der Gase, welche bekanntlich die Grundlage der modernen Chemie bildet.

5. Neu ist auch die Eintheilung des Ganzen in einen methodischen und systematischen Theil. Der erstere wird nach wie vor zur Entwicklung der chemischen Lehren, der letztere zur leichteren Orientirung über die chemischen Verbindungen dienen können. Wie der Lehrer bei dem Unterricht beide Theile miteinander zu verarbeiten hat, darf füglich seinem Ermessen überlassen bleiben.

6. Endlich ist auch der Abschnitt von den chemischen Theorien wesentlich umgearbeitet worden. Dies erschien durchaus nothwendig, da die moderne Chemie gegenwärtig zu einer solchen Abrundung gediehen ist, dass man sie nahezu als ein vollständig entwickeltes neues System betrachten darf, welches voraussichtlich in den nächsten Decennien das herrschende bleiben wird. Uebrigens wird man finden, dass ich überall bemüht war, den Schüler vor einer Confundirung der Hypothesen mit den Thatsachen zu wahren.

Der Grundriss ist für mittlere und höhere Lehranstalten zugleich bestimmt. Damit dies nicht als ein Widerspruch erscheine, will ich Folgendes bemerken. Höhere Lehranstalten (Real-, Handels- und Gewerbeschulen und Seminare) werden in der Lage sein, den gegebenen Stoff in seinem ganzen Umfange zu bewältigen. Mittelschulen dagegen werden Einzelnes überspringen müssen. In Rücksicht darauf habe ich die Einrichtung so getroffen, dass solche Weglassungen ohne Schädigung des inneren

Zusammenhanges möglich sind. Für Mittelschulen wird man demnach aus dem methodischen Theile folgende Paragraphen und Repetitionsfragen umgehen können.

I. Curs,	II. Abschn.,	3. Cap.,	§ 3,	S.	89 - 102
„	„	„	§ 4,	Fr.	249 - 261
„	„	5. Cap.,	§ 1,	S.	117 u. 118
„	„	„	§ 2,	S.	123 - 125
„	III. Abschn.,	3. Cap.,	§ 6,	S.	155 - 157
„	„	„	§ 7,	Fr.	427 - 431
„	„	6. Cap.,	§ 1 u. 2,	S.	166 - 183
II. Curs,	I. Abschn.,	4. Cap.,	§ 1 - 4,	S.	218 - 222

Selbstverständlich wird auch hier das Ermessen des Lehrers maassgebend sein, inwieweit er sich nach diesen Andeutungen richten will oder nicht.

Die stöchiometrischen Aufgaben habe ich absichtlich in so grosser Zahl angefügt, damit dem Lehrer vollständig freie Auswahl bleibt. Ich glaube hierbei den verschiedenartigsten Ansprüchen Rechnung getragen zu haben. Sehr leichte und höchst einfache Aufgaben wechseln mit schwierigeren und verwickelteren ab, so dass wohl jeder Unterrichtsstufe gedacht sein dürfte. Gleichzeitig mit diesem Grundriss erscheinen als ein besonderes Heft die Auflösungen,* welche bei den einfacheren Aufgaben nur die Resultate, bei den verwickelteren zugleich die Andeutung der Auflösung enthalten.

Leipzig, im November 1875.

R. Arendt.

* **Dr. Rudolf Arendt,** Auflösungen zu den stöchiometrischen Aufgaben in seinem Grundriss der anorganischen Chemie. gr. 8°. — Leipzig, 1876. 80 Pf.

Zusammenhanges unmöglich sind. Für Mittelschulen wird man dennoch aus dem methodischen Theile folgende Paragraphen und Repetitionsfragen ausgeben können.

I. Curs. II. Abschn., 3. Cap., § 3. S. 98–102
„ „ „ § 4. Fr. 279–281
„ „ 4. Cap., § 1, S. 117 u. 118
„ „ „ § 2, S. 123–126
„ III. Abschn., 5. Cap., § 6. S. 156–157
„ „ „ § 7. Fr. 427–431
„ „ 6. Cap., § 1 u. 2, S. 169–183
II. Curs. I. Abschn., 1. Cap., § 1–3, S. 218–222

Selbstverständlich wird auch hier das Ermessen des Lehrers massgebend sein, inwieweit er sich nach diesen Andeutungen richten will oder nicht.

Die stöchiometrischen Aufgaben habe ich absichtlich in so grosser Zahl angefügt, damit dem Lehrer die Auswahl leicht wird. Ich glaube hierbei den verschiedenartigsten Ansprüchen Rechnung getragen zu haben. Sehr leichte und höchst einfache Aufgaben wechseln mit schwierigeren und verwickelteren ab, so dass wohl jeder Unterrichtsstufe gedient sein dürfte. Gleichzeitig mit diesem Grundrisse erscheinen als ein besonderes Heft die Auflösungen,* welche bei den einfacheren Aufgaben nur die Resultate, bei den verwickelteren zugleich die Andeutung der Auflösung enthalten.

Leipzig, im November 1876.

R. Arendt.

* Dr. Rudolf Arendt, Auflösungen zu den stöchiometrischen Aufgaben in meinem Grundrisse der anorganischen Chemie. gr. 8°. Leipzig, 1876. [illegible]

ERSTER

ODER

METHODISCHER THEIL.

ERSTER CURSUS.

Erster Abschnitt.

Oxydationserscheinungen. Entstehung binärer Verbindungen. Elemente.

ERSTES CAPITEL.

Die bekanntesten Metalle und ihr Verhalten beim Erhitzen an der Luft.

Aeussere (physikalische) Eigenschaften der Metalle: Glanz, Farbe, specifisches Gewicht, Festigkeit, Härte, Elasticität, Dehnbarkeit (oder Sprödigkeit), Schmelzbarkeit, Schweissbarkeit.

Glanz: eigenthümlicher Art, nicht näher zu definiren, *Metallglanz* genannt.

Farbe: ebenfalls eigenthümlich und nicht näher zu definiren *(silberweiss, kupferroth, goldgelb, bleigrau)*.

Specifisches Gewicht: Dasselbe zeigt grosse Verschiedenheiten: bei den „*Schwer-Metallen*" 6 bis 21,5, bei den „*Leicht-Metallen*" unter 6, einige leichter als Wasser.

Festigkeit: Der Widerstand eines Körpers gegen die Trennung seiner Theile *(Zug-* oder *absolute*, *Bruch-* oder *relative*, *Druck-* oder *rückwirkende*, *Dreh-* oder *Torsionsfestigkeit)*; wird durch Belasten mit Gewichten bestimmt und in Gewichtsgrössen ausgedrückt.

Härte: Eine besondere Art der Festigkeit: Der Widerstand eines Körpers gegen das Eindringen eines anderen in seine Substanz. *Härtescala* (1. Talk, 2. Steinsalz, 3. Kalkspath, 4. Flussspath, 5. Apatit, 6. Feldspath, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant).

Elasticität: Die Kraft im Innern eines Körpers, welche Formveränderungen innerhalb einer gewissen Grenze (Elasticitätsgrenze) wieder aufzuheben strebt *(Zug-, Biegungs-, Druck-* und *Dehnungselasticität)*.

Dehnbarkeit (Ductilität): Die Eigenschaft eines Körpers, nach Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze eine neue Form anzunehmen *(hämmerbar,*

walzbar, ziehbar). Zähe Körper vertragen starken Zug und wiederholtes Hin- und Herbiegen.

Sprödigkeit: Die Eigenschaft eines Körpers, nach Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze in Stücke zu zerfallen.

Schweissbarkeit: Die Eigenschaft eines Körpers, vor dem Schmelzen zu erweichen und sich in diesem Zustand durch Druck oder Schlag beliebig formen und mit andern erweichten Stücken zusammenarbeiten zu lassen.

Nicht jedes Metall besitzt alle diese Eigenschaften; die Definition des Begriffes Metall bietet daher besondere Schwierigkeiten (s. die einzelnen Metalle).

§ 1. Unedle Metalle.

Zinn: Weiss mit einem schwachen Stich ins Bläuliche; politurfähig, Glanz dem Silber ähnlich, an der Luft bald unansehnlich werdend; spec. Gew. 7,3; Härte 2—3; Schmelzp. 228—230°. Biegsam, knirscht beim Biegen *(Geschrei, Zinnschrei)*, die gebogene Stelle wird warm; dehnbar (walzbar: *Stanniol* oder *Zinnfolie*, ziehbar); wird bei 200° spröde.

Verwendung: zu Hausgeräthen (Tellern, Kannen, Löffeln), zum Ueberziehen *(Verzinnen)* von eisernen und kupfernen Geräthen (Kesseln, Töpfen, Eisenblech, Blechlöffeln).

Vorkommen in der Natur: in Form verschiedener Erze* *(Zinnstein, Zinnkies)* im sächsischen und böhmischen Erzgebirge (Altenberg und Zinnwald), in England (Cornwall), auf der Insel Banka, der Halbinsel Malakka.

1. Versuch: Beim Erhitzen in offener Schale (Fig. 1) schmilzt es bald und überzieht sich Anfangs mit einer farbigen Haut (Reihenfolge der Farben: strohgelb, dunkelgelb, orange, roth, violett, blau, grün, dann nochmals strohgelb etc.), zuletzt mit einer grauen unansehnlichen Haut.



Fig. 1. Schmelzen von Zinn (Blei) an freier Luft.

Der graue Ueberzug *(Zinnasche)* besteht aus einer erdigen pulverigen Substanz, gemengt mit kleinen Metallkörnchen.

Geschichte: Das Zinn ist schon seit dem Alterthum bekannt.

Blei: Weisslichgrau, auf frischer Schnittfläche starken Glanz zeigend, denselben an der Luft rasch verlierend und sich mit einer grauen

*) *Erze* sind Mineralien, welche ein (schweres) Metall enthalten und darauf verarbeitet werden; sie besitzen meist ein hohes spec. Gewicht und mitunter Metallglanz und -Farbe.

Haut überziehend. Spec. Gew. 11,4; Härte 1,5; Schmelzp. 335⁰. Sehr wenig fest, sehr wenig elastisch. Dehnbar: hämmerbar und walzbar *(Bleifolie)*, wenig ziehbar; sehr biegsam. Wird über 200⁰ erhitzt spröde.

Verwendung: zu Gewichten, zum Ausgiessen von Gegenständen (Stative, Lampenfüsse, Briefbeschwerer), zu Geschossen (Büchsenkugeln, Schrot, Bolzen), zu Spielwaaren, Knöpfen, Röhren, Platten.

Vorkommen: sehr selten gediegen*), meist als Erz *(Bleiglanz, Weissbleierz)*, im sächsischen Erzgebirge, Harz, in Oberschlesien, im rheinisch-westphälischen Schiefergebirge, Schwarzwald, in Spanien, England und an verschiedenen Orten Nordamerikas (Jowa, Illinois, Wisconsin).

2. Versuch: In einer Schale erhitzt, überzieht es sich zuerst mit einer farbigen (s. Zinn), dann mit einer grauen unansehnlichen Haut.

Die graue Haut *(Bleiasche)* wird bei längerem Erhitzen an der Luft gelb *(Massicot)*, schmilzt bei Rothglühhitze und bildet dann nach dem Erhitzen eine röthlich-gelbe Masse *(Bleiglätte*, s. u. §2 bei Silber); durch längeres gelindes Erhitzen geht Massicot in ein schön rothes Pulver *(Mennige)* über.

Geschichte: Das Blei ist seit dem Alterthum bekannt.

Zink: Weiss, mit einem Schimmer ins Bläuliche, politurfähig, stark glänzend, bei gewöhnlicher Temperatur spröde (nicht walzbar und hämmerbar), zwischen 100 und 150⁰ dehnbar (walzbar, hämmerbar, auch ziehbar), über 200⁰ wieder spröde und pulverisirbar. Härte 2,5—3; spec. Gew. 6,8—7,2; Schmelzp. 360⁰; siedet in starker Rothglühhitze und lässt sich destilliren (Reinigung).

Verwendung: als Blech zur Bedeckung von Dächern, zu Dachrinnen, Wassereimern, Badewannen, Notenstichplatten etc.; ferner zu Gusswaaren (Zinkgiesserei).

Vorkommen: in Form von Erzen *(Galmei, Kieselgalmei* oder *Kieselzinkerz, Zinkblüthe* und *Zinkblende)* in Schlesien, Belgien, Sachsen, Spanien, Nordamerika.

3. Versuch: Beim Erhitzen auf einer Schale schmilzt es und überzieht sich wie Zinn und Blei mit den genannten Farben, dann mit weisser Asche; bei stärkerer Erhitzung verdampft es und brennt mit blau leuchtender Flamme.

Die *Zinkasche (Zinkblume)* ist weiss, wird beim Erhitzen vorübergehend citronengelb, findet Benutzung als Anstrichfarbe *(Zinkweiss)*.

*) *Gediegen*, d. h. im metallischen Zustande, höchstens mechanisch verunreinigt durch Beimengung mineralischer Bestandtheile.

Geschichte: Die Alten kannten den Galmei und benutzten ihn zur Darstellung von Messing (s. u. Legirungen). PARACELSUS beschrieb zuerst (Anfang des 16. Jahrh.) das Metall; 1740 zeigten A. v. SWAB und MARGGRAF die Darstellung des Metalles aus Galmei. Ausgedehnte Benutzung erst seit HOBSON und SYLVESTER zu Sheffield, welche die Dehnbarkeit des Zinks zwischen 100 und 150° zeigten.

Eisen, das nützlichste und werthvollste Metall, wird in drei verschiedenen Formen verwendet:

1. **Roheisen:** Entweder schwarzgrau bis hellgrau, fein- und grobkörnig, weniger hart, Härte fast 5 *(graues Roheisen)*, oder weiss wie Zinn, stark glänzend, von grossblätterigem bis dichtem, feinkörnigem Gefüge, Härte 5 *(weisses Roheisen)*. In beiden Zuständen spröde; spec. Gew. 7,1; nicht schweissbar, Schmelzp. 1400°. Festes Roheisen schwimmt auf flüssigem (weil das feste aber glühendheisse Metall einen grösseren Raum einnimmt als das geschmolzene).

Verwendung des grauen Roheisens: wegen seiner grossen Druckfestigkeit zu Stützen, Säulen, Pfeilern und Maschinentheilen; dagegen ist seine Bruchfestigkeit geringer und unzuverlässig; ausserdem Verwendung wegen seiner Billigkeit zu kleineren und grösseren Gussstücken (Oefen, Ofenplatten, Töpfe, gewöhnliche offene Kessel, Geländer, Statuen, Gartenmöbel u. dgl. m.)

2. **Schmiedeeisen** oder **Stabeisen:** lichtgrau, nach dem Poliren stark glänzend, von sehnigem, zackigem Gefüge; spec. Gew. 7,6; Härte 2,5—4,5; biegsam und sehr zähe, in kaltem Zustande sehr wenig hämmerbar und walzbar, dagegen gut ziehbar, schmilzt bei stärkster Weissglühhitze, wird bei angehender Weissgluth schweissbar und lässt sich hämmern (schmieden); nimmt unter dem Einfluss eines Magnetes oder elektrischen Stromes vorübergehend Magnetismus an.

Verwendung: zu allen Gegenständen, bei denen man einen jähen Bruch vermeiden will (Wagenachsen, Brücken, Ketten, Geschosse, Dampfkessel).

3. **Stahl:** grauweiss, sehr politurfähig, sehr fest; von sehr feinkörnigem, gleichartigem, durchaus nicht sehnigem Gefüge; spec. Gew. 7,5—7,8; wird, im glühenden Zustande plötzlich abgekühlt, sehr hart (bis 6 und darüber), spröde und elastisch (Härten des Stahles) und bei gelindem Erwärmen (über 200°) wieder weich und biegsam (Anlassen des Stahles), in Rothglühhitze schmiedbar, in Weissglühhitze schweissbar; schmilzt leichter als Schmiedeeisen, schwerer als Roheisen; nimmt dauernd Magnetismus an.

Verwendung: wegen seiner Härte zu schneidenden, bohrenden Instrumenten (Messer, Scheeren, Sägen, Bohrer, Feilen, Schwerter etc.), wegen seiner Elasticität zu Federn (Wagenfedern, Uhrfedern, Schreibfedern) und Glocken, wegen seiner Festigkeit und Härte zu Drahtseilen, Ketten, Panzerplatten für Schiffe, Geschossen.

Das Eisen ist wegen seiner vielfachen Anwendung einer der wichtigsten Factoren unseres Culturlebens; zu seiner Verarbeitung sind viele Gewerbe und Industriezweige thätig: Hufschmiede, Nagelschmiede, Messerschmiede, Klempner, Schlosser, Nadel- und Stahlfederfabriken, Eisengiessereien, Maschinenbauanstalten etc. Es ist im rohen Zustande das billigste, im bestverarbeiteten Zustande als feinster Stahl das theuerste Metall (1 Ctr. Roheisen 3 bis 5 Mark, 1 Kgrm. feinster Stahl zu Uhrfedern (Fig. 2) verarbeitet bis 180,000 M.). Das Eisen ist ferner ein unentbehrlicher, nie fehlender Bestandtheil aller Pflanzen und Thiere.



Fig. 2. Taschenuhrspirale.

Vorkommen: an sehr vielen Orten und meist in grossen Mengen als Erz (*Magneteisenerz*, *Spatheisenstein* oder *Sphärosiderit*, *Eisenglanz*, *Eisenglimmer*, *Rotheisenerz*, *Brauneisenerz*, *Thoneisenstein*, *Raseneisenstein*, *Schwefelkies* oder *Eisenkies*); gediegen nur in den Meteorsteinen (Härte 4,5).

4. Versuch: Blankes Eisen oder Stahl, vorsichtig erwärmt, überzieht sich zuerst mit einer farbigen Haut (von strohgelb bis blau etc., wie die früheren Metalle), dann mit einer schwarzen, abblätternden Schicht (*Hammerschlag*). Da die Farben dem Hitzegrade entsprechen, so dienen sie bei Stahl als Maass für das Anlassen: gelber Stahl ist härter und spröder, blauer weicher und weniger spröde. Beim Liegen an der Luft (namentlich an feuchter) wird der Ueberzug rothbraun (*Rost*).

Geschichte: Das Eisen war schon seit dem höchsten Alterthum bekannt; seine industrielle Benützung aber datirt erst seit Auffindung der Steinkohlen.

Kupfer: Roth, politurfähig, dehnbar (hämmerbar, walzbar, ziehbar), biegsam und zähe, Härte 2,5 — 3; spec. Gew. 8,9; Schmelzp. 1100°.

Verwendung: zu Gegenständen des häuslichen Gebrauches (Kessel, Töpfe), darin aber vom Zink und Eisen verdrängt; sowie im Grossen zu Destillirblasen, Dampfleitungsröhren, Dachbedeckung, Bekleidung von Schiffen, physikalischen Instrumenten etc.

Vorkommen: theils gediegen, theils in Form von Erzen (*Kupferindig*, *Kupferglimmer*, *Rothkupfererz*, *Kupferlasur*, *Malachit*, *Buntkupfererz*, *Kupferglanz*, *Kupferkies*, *Fahlerze*) an sehr verschiedenen Orten.

5. Versuch: Blankes Kupferblech nimmt beim Erhitzen zuerst die obigen Farben an und bedeckt sich dann mit einer schwarzen abblätternden Haut *(Kupferasche, Kupferhammerschlag)*. — An feuchter Luft bedeckt es sich mit einem grünen Ueberzug *(Patina)*.

Geschichte: Das Kupfer hiess bei den Alten aes cyprium (von der Insel Cypern), daraus der lateinische Name Cuprum.

Cadmium: Dem Zink ähnlich, jedoch weisser und weicher; krystallisirt in regulären Oktaëdern. Gefüge dicht, Bruch hakig. Dehnbar (hämmerbar, walzbar, ziehbar), sehr biegsam, knirscht beim Biegen wie Zinn. Spec. Gew. 8,6; Härte 2—3; Schmelzp. 315—320°; Siedep. 860°.

Verwendung: zu Legirungen, photographischen Präparaten und Farbstoffen.

Vorkommen: sehr sparsam, fast nur als Beimengung in den Zinkerzen und ausserdem als ein selbständiges, seltenes Mineral *(Greenockit)*. Wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Zinkes gewonnen.

6. Versuch: Auch Cadmium überzieht sich beim Erhitzen in offenen Gefässen nach dem Schmelzen mit einer bunten Haut und zuletzt mit einer braunen Asche.

Geschichte: Wurde 1818 gleichzeitig von STROMEYER und HERMANN entdeckt.

Wismuth: Zinnweiss mit röthlichem Anfluge, mässig glänzend. Spec. Gew. 9,8; Härte 2,5—3; Schmelzp. 264°, in der Weissglühhitze flüchtig. Erstarrt krystallinisch und dehnt sich dabei um $^1/_{32}$ seines Volumens aus. Krystallform rhomboëdrisch. Gefüge grossblätterig krystallinisch, härter als Zinn; spröde, lässt sich im Mörser pulvern.

Verwendung: zur Darstellung leicht schmelzender Legirungen und zu thermo-elektrischen Säulen.

Vorkommen: nicht sehr häufig, meist gediegen, seltener als Erz *(Wismuthblende, Wismuthglanz* etc.).

7. Versuch: Beim Erhitzen bedeckt es sich nach dem Schmelzen mit einer bunten Haut, zuletzt mit einem grauen Pulver.

Geschichte: Wurde im Jahre 1529 von AGRICOLA als eigenthümliches Metall erwähnt, genauer aber erst im 17. und 18. Jahrh. untersucht.

Nickel: Gelblichweiss, mit einem Stich ins Stahlgraue, stark glänzend, etwa so hart wie Eisen. Spec. Gew. 8,8; schmilzt erst bei stärkster Weissglühhitze (wie Schmiedeeisen). Dehnbar (hämmerbar, walzbar, ziehbar), biegsam; magnetisch.

Verwendung: zu Legirungen (Neusilber, Münzen etc.).

Vorkommen: als Erz *(Kupfernickel* oder *Rothnickelkies, Nickelkies, Eisennickelkies, Weissnickelkies, Antimonnickel, Nickelglanz)*; wenig verbreitet: im sächs. Erzgebirge, im Harz, am Rhein, Norwegen und Schweden.

Geschichte: Wurde 1751 von CRONSTEDT entdeckt. Kommt im Handel meist in Form kleiner Würfel vor (Würfelnickel).

Aluminium: Zinnweiss mit einem Stich ins Blaugraue, sehr politurfähig, den Glanz lange Zeit unverändert bewahrend; spec. Gew. 2,6; schmilzt bei Rothglühhitze. Dehnbar (walzbar, hämmerbar, ziehbar), etwa so hart wie Silber.

Verwendung: unbedeutend; würde aber, wenn es billig herzustellen wäre, ein sehr nutzbares Metall sein.

Vorkommen: im Porzellan und Töpferthon, im Lehm, also in jedem Ackerboden und in vielen anderen Mineralien; einer der verbreitetsten Bestandtheile unseres Erdkörpers.

8. Versuch: Aluminiumblech, in der Flamme erhitzt, bedeckt sich bald mit einer unansehnlichen grauen, zusammenhängenden Haut, innerhalb deren es schmilzt. Blattaluminium verbrennt mit blitzähnlich blendendem Licht.

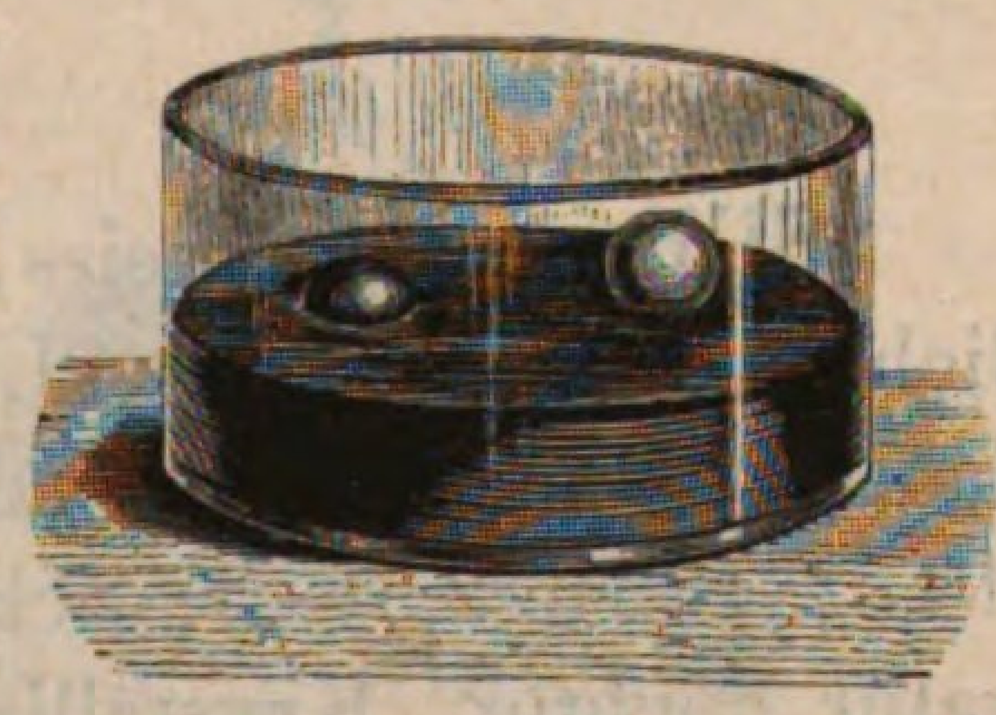


Fig. 3. Eisen- und Steinkugel auf Quecksilber.

Geschichte: Wurde 1827 von WOEHLER entdeckt und 1845 von demselben genauer untersucht; 1854 von SAINTE-CLAIRE DEVILLE im Grossen dargestellt.

Magnesium: Silberweiss, stark glänzend. Spec. Gew. 1,3; Schmelzp. bei beginnender Rothglühhitze; ist bei höherer Temperatur flüchtig, also destillirbar; wenig hart; biegsam; verbrennt an der Luft mit blendendem Licht.

Verwendung: nur als Beleuchtungsmittel.

Vorkommen: sehr verbreitet als Bestandtheil vieler Mineralien *(Talk, Speckstein, Meerschaum, Serpentin, Asbest, Magnesit, Bittersalz)*.

9. Versuch: Beim Verbrennen verwandelt es sich in eine weisse Asche, die zum Theil als Rauch emporwirbelt.

Geschichte: Wurde 1808 von DAVY entdeckt.

Quecksilber: Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, grauweiss und glänzend. Spec. Gew. 13,5. Alle vorhergehenden Metalle schwimmen auf Quecksilber: eine Eisenkugel sinkt wenig über halb, eine Steinkugel kaum $^1/_3$ ein, eine Holzkugel berührt das flüssige Metall nur mit einem sehr kleinen Theile ihrer Oberfläche (Fig. 3).

Verbindet sich leicht mit Zinn, Blei und den meisten anderen Metallen (nicht mit Eisen) zu halbweichen Legirungen *(Amalgame)*. Erstarrt bei —39⁰, verdunstet an der Luft und siedet bei 360⁰. Dämpfe farblos, giftig.

Verwendung: zur Füllung von Barometern und Thermometern, zur Belegung von Glasspiegeln (in Verbindung mit Zinn), zur Darstellung des Silbers und Goldes *(Amalgamation)*, zur Feuervergoldung (jetzt durch die galvanische fast verdrängt).

Vorkommen: gediegen und als Erz (Zinnober) in Spanien (Almaden), Krain (Idria), Ungarn, Siebenbürgen, Californien, Mexico, Peru.

10. Versuch: Wird Quecksilber in geeigneter Weise in Berührung mit Luft sehr lange hindurch erhitzt, so verwandelt es sich allmälig in ziegelrothes Pulver *(Quecksilberasche)*.

Geschichte: Schon seit dem Alterthum bekannt.

§ 2. Edle Metalle.

Silber: Rein weiss, stark glänzend, an reiner Luft unveränderlich, an gewöhnlicher Luft (welche immer geringe Mengen schwefelhaltiger Gase enthält) bald braun und schwarz werdend. Spec. Gew. 10,5; Härte 2,5—3; Schmelzp. gegen 1000⁰; in sehr hoher Temperatur flüchtig. Krystallisirt in Oktaëdern und Würfeln. Weicher als Kupfer, härter als Gold, sehr dehnbar (hämmerbar, walzbar, ziehbar).

Verwendung: (fast immer mit Kupfer legirt) zu Münzen, Gegenständen des Haushaltes und Schmucksachen verschiedenster Art.

Vorkommen: gediegen oder in Form von Erzen *(Silberglanz, Kupfersilberglanz, Melanglanz* oder *Sprödglaserz, Eugenglanz* oder *Polybasit, Weissgiltigerz* oder *Silberfahlerz, lichtes* und *dunkles Rothgiltigerz;* ausserdem häufig in geringen Mengen 0,01 bis 1 p. c. im Bleiglanz) im sächs. Erzgebirge, Harz, Galizien, Ungarn, Böhmen, Norwegen, Sibirien, vor Allem aber in Amerika: Californien, Mexico, Chili, Peru etc.

11. Versuch: Reines Silber bleibt beim Erhitzen, selbst nach dem Schmelzen, unverändert. Es überzieht sich nicht mit einer Haut, sondern verliert höchstens seinen Glanz. Silber, mit unedeln Metallen legirt, bedeckt sich mit einer dunkel gefärbten Haut. Enthält es Blei, so verwandelt sich dieses in Bleiglätte, welche bei starker Erhitzung schmilzt, das geschmolzene Silber bedeckt und auch andere Beimengungen (z. B. Kupfer) in sich einschliesst; durch Entfernung derselben wird das Silber gereinigt *(Abtreiben des Silbers, Treibherd)*. (Fig. 4.) Zuletzt wird die Haut dünner und dünner, zeigt Regenbogenfarben und reisst, worauf das

blanke Silber glänzend durchblickt *(Silberblick)*. Die abgezogene Bleiglätte heisst *Silberglätte*.

Geschichte: Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Platin: Weiss, mit einem Stich ins Stahlgraue, politurfähig, doch weniger glänzend als Silber, an der Luft seinen Glanz ganz un-unverändert bewahrend. Spec. Gew. 21,2; Schmelzp. über 2000°, noch höher erhitzt flüchtig. Härter als Kupfer, weicher als Eisen; sehr dehnbar; zu dünnen Blättchen walzbar und zu sehr feinem Drahte ziehbar (ein 5 Zoll langer und 1 Zoll dicker Cylinder würde sich zu einem Drahte von der Länge des Aequators ausziehen lassen). In der Weissglühhitze schweissbar.

Verwendung: namentlich zu chemischen Geräthschaften.

Vorkommen: nur gediegen, aber meist in Verbindung mit anderen Metallen (den sogen. Platinmetallen: Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium), hauptsächlich in Brasilien und am Ural.

12. Versuch: Bleibt beim Erhitzen, selbst nach dem Schmelzen, völlig unverändert und erscheint nach dem Erkalten in seinem ursprünglichen Glanze.

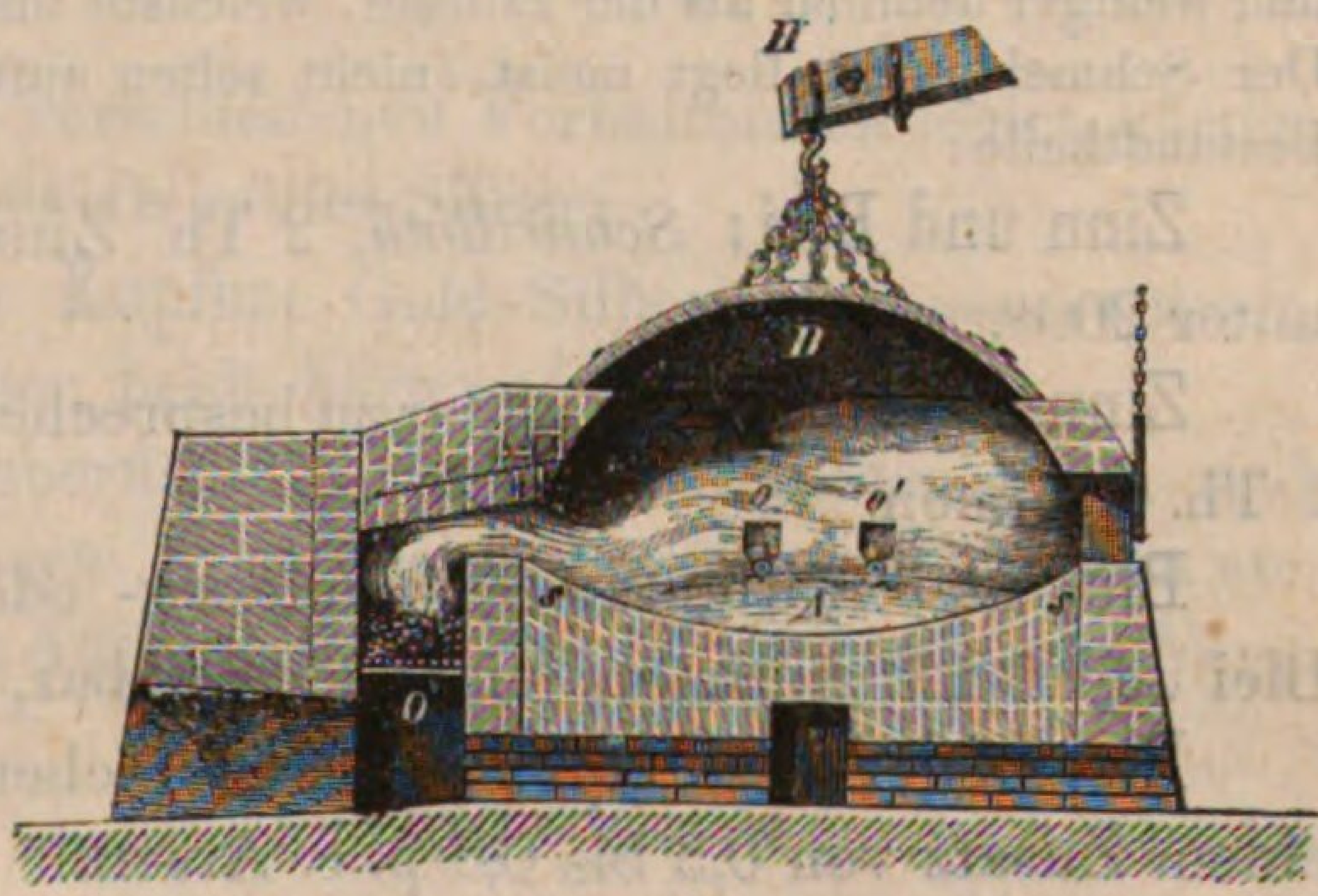


Fig. 4. Treibherd.

Geschichte: Das rohe Platin *(Platina*, spanisches Diminutiv von plata, Silber) wurde zuerst im Goldsande des Flusses Pinto in Brasilien gefunden und kam als Platina del Pinto 1741 nach Europa.

Gold: Das schönste und edelste aller Metalle, von prächtig gelber Farbe (dünne Blättchen lassen das Licht mit grünlicher Farbe durchschimmern), sehr politurfähig, unveränderlich gegen die verschiedenartigsten Einflüsse der Atmosphäre. Spec. Gew. 19,5; Härte 2,5—3; Schmelzp. 1200°. Krystallisirt in Oktaëdern und anderen Formen des regulären Systemes. Aeusserst dehnbar: ziehbar, hämmerbar (zu Blättchen von $^1/_{10000}$ Mm. Dicke, Blattgold) walzbar.

Verwendung: zu Schmuckgegenständen, Münzen etc., fast nur legirt mit Silber oder Kupfer.

Vorkommen: fast nur gediegen, sehr selten vererzt; theils im Innern der Gebirge, theils im aufgeschwemmten Lande: in Californien,

Mexico, Brasilien, Peru, Australien, am Ural, in Ungarn, Siebenbürgen, und im Sande vieler Flüsse. Wird daraus durch Waschen oder Amalgamation gewonnen.

13. Versuch: Reines Gold bleibt selbst bei stärkster Hitze unveränderlich und erscheint nach dem Erkalten mit unverändertem Glanze.

Geschichte: Schon seit dem Alterthum bekannt.

§ 3. Legirungen.

Legirungen sind homogene Gemische zweier oder mehrerer Metalle, erhalten durch Zusammenschmelzen nach bestimmten Verhältnissen; sie haben nicht selten ganz abweichende Eigenschaften:

Die Dichtigkeit (spec. Gew.) ist höchst selten gleich der mittleren Dichte der Bestandtheile, meist grösser oder kleiner (in Folge von Zusammenziehung oder Ausdehnung beim Legiren). Die Farbe weicht ebenfalls häufig ab; desgleichen die Härte und die Dehnbarkeit: im Allgemeinen sind Legirungen spröder, härter und weniger dehnbar als der zäheste, weichste und ductilste ihrer Bestandtheile. Der Schmelzpunkt liegt meist (nicht selten auffallend) niedriger als der der Bestandtheile:

Zinn und Blei: *Schnellloth,* 2 Th. Zinn und 1 Th. Blei, schmilzt unter 200°.

Zinn und Antimon (später zu besprechen): *Pewter*, 6 Th. Zinn und 1 Th. Antimon.

Blei und Antimon: *Schriftgiesser-* oder *Letternmetall,* 4—5 Th. Blei und 1 Th. Antimon, leicht schmelzbar, weiss und ziemlich hart.

Blei und Arsen (später zu besprechen): *Schrotmetall*, Blei mit einem Zusatz von 0,3 bis 0,8 p. c. Arsen.

Kupfer und Zink: *Messing* oder *Gelbguss,* enthält durchschnittlich 30 p. c. Zink; *Tomback* oder *Rothguss* 8—20 p. c. Zink; *Pinschbeck,* 9 Th. Kupfer und 1 Th. Zink; *Mannheimer Gold*, 79 Th. Kupfer, 8 Th. Zink und 8 Th. Zinn; *Chrysorin,* 2 Th. Kupfer und 1 Th. Zink; *Talmigold,* 86,6 Th. Kupfer, 12,3 Th. Zink und 1,1 Th. Zinn; *Bathmetall*, 55 Th. Kupfer und 45 Th. Zink; *Platina,* 43 Th. Kupfer und 57 Th. Zink; *Oreïd,* 90 Th. Kupfer und 10 Th. Zink.

Kupfer und Zinn: Diese Legirungen heissen im Allgemeinen *Bronze: Glockenguss*, *Glockengut* oder *Glockenspeise*, hellgelb, 3 bis 4 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn; *Kanonenmetall, Kanonengut* oder *Stückgut,* röthlichgelb, 100 Th. Kupfer auf 9—12 Th. Zinn; *Statuenbronze,* röthlichgelb, enthält ausserdem noch etwas Zink; *Spiegelmetall*, weiss, 32 Th. Kupfer und 15—16 Th. Zinn; *Phosphorbronze (Stahlbronze)* erhält während des Schmelzens einen Zusatz von Phosphor, sehr hart, fest und klangvoll.

Kupfer und Aluminium: *Aluminiumbronze*, schön gelb, dem Golde ähnlich.

Nickelhaltige Legirungen: *Packfong* aus Nickel, Zink, Kupfer und etwas Eisen, kam im 13. Jahrhundert aus China; *Neusilber* oder *Argentan*, von GEITNER in Schneeberg zuerst dargestellt, aus Kupfer und Zink im Verhältniss von 8 : 3 mit Nickelgehalt von $^1/_6$—$^1/_3$ des Ganzen, weiss, fast silberähnlich; *Elektrum, Chinasilber, Alfenid, Alpaka, Perusilber* sind Namen für ähnliche Mischungen.

Cadmium- und wismuthhaltige Legirungen, durch niederen Schmelzpunkt ausgezeichnet: *Newton'sches Metall*, 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, schmilzt bei 94,5°; *Rose'sches Metall*, 2 Th. Wismuth, 11 Th. Zinn und 1 Th. Blei, schmilzt bei 93,75°; *Wood's Metallgemisch*, 1—2 Th. Cadmium, 2 Th. Zinn, 4 Th. Blei und 5 bis 8 Th. Wismuth, schmilzt zwischen 66 und 72°; *Lipowitz' Legirung*, 8 Th. Blei, 15 Th. Wismuth, 4 Th. Zinn und 3 Th. Cadmium, schmilzt bei 60°.

Silber und Kupfer, in verschiedenen Verhältnissen legirt, härter, klingender und politurfähiger als reines Silber.

Gold und Silber, resp. **Kupfer:** Gold-Silberlegirungen weisser, Gold-Kupferlegirungen röther, beide härter als reines Gold.

Metalle werden auch oberflächlich legirt: verzinntes Eisen und Kupfer, vergoldete, versilberte, vernickelte, verplatinirte Waaren etc. Herstellung derselben durch Aufschmelzen oder auf galvanischem Wege.

Tabellarische Zusammenstellung der

Farbe	Härte [1]		Festigkeit [1]		Dehnbarkeit		
					beim Hämmern.	beim Ziehen.	beim Walzen.
Silber rein weiss.	**Stahl** gez.	100	**Gussstahl** gez.	80	**Gold**	**Gold**	**Gold**
Platin fast rein weiss.	**Eisen** gez.	88	**Gewöhnl. Stahldraht** gez.	70	**Silber**	**Silber**	**Silber**
Magnesium weiss.	**Gold** 14kar., ggl.	73	**Gussstahl** angelassen	66	**Kupfer**	**Platin**	**Kupfer**
Zinn weiss mit einem Stich ins Bläuliche.	**Stahl** ggl.	65	**Eisen** gez.	61	**Zinn**	**Eisen**	**Zinn**
Cadmium weiss mit schwachem Schimmer ins Bläuliche.	**Kupfer** gez.	58	„ angel.	47	**Platin**	**Kupfer**	**Blei**
Zink weiss mit Schimmer ins Bläuliche.	**Silber** 12löth., ggl.	58	**Stahldraht** angelassen	40	**Cadmium**	**Cadmium**	**Cadmium**
Wismuth weiss m. röthl. Anfluge.	„ 14löth., „	54	**Kupfer** gez.	40	**Nickel**	**Nickel**	**Nickel**
Aluminium weiss mit starkem Stich ins Blaugraue.	**Eisen** ggl.	42	**Platin** gez.	34	**Blei**	**Zink**	**Zink**
Nickel gelblich weiss mit einem Stich ins Stahlgraue.	**Nickel**	40	**Kupfer** angel.	31	**Zink**	**Zinn**	**Platin**
Quecksilber grauweiss.	**Platin**	38	**Silber** gez.	29	**Eisen**	**Blei**	**Eisen**
Schmiedeeisen grauweiss.	**Kupfer**	38	**Gold** gez.	27			
Stahl grauweiss.	**Silber** rein, ggl.	37	**Zink** gez.	13			
Gusseisen grauweiss.	**Wismuth**	35	**Zinn** gez.	2,5			
Blei weisslich grau.	**Zink**	34	**Blei** gez.	2,1			
Gold gelb.	**Cadmium**	30					
Kupfer roth.	**Gold** rein, ggl.	27					
	Zinn	11					
	Blei	4					

[1] Die Zahlen sind nur Verhältnisszahlen; gez. = gezogen, ggl. = geglüht, angel. = angelassen. Ziehen erhöht die Härte und Festigkeit; Ausglühen und Anlassen vermindert dieselbe. — Die Ordnung in der Rubrik „Festigkeit" hat nur Bezug auf Festigkeit gegen Zug (absolute Festigkeit).

wichtigsten Eigenschaften der Metalle.

Elasticität[2] bei 15—20°	Schweissbarkeit	Spec. Gewicht.	Schmelzpunkt.[3]	Vorkommen	Entdeckung.
Stahl	**Eisen**	**Platin** . . 21,5	**Platin** über	**Zinn**: Zinnstein, Zinnkies.	**Zinn**
Eisen	**Platin**	**Gold** . . 19	Weissgluth.	**Blei**: sehr selten gediegen;	**Blei**
Platin		**Quecksilb.** 13,5	**Schmiedeeisen,**	Bleiglanz. Weissbleierz.	**Eisen**
Kupfer		**Blei** . . 11,4	höchste Weiss-	**Zink**: Galmei, Kieselgalmei,	**Kupfer**
Silber		**Silber** . . 10,5	gluth.	Zinkblüthe, Zinkblende.	**Quecksilber**
Gold		**Wismuth** . 9,8	**Nickel** desgl.	**Eisen**: gedieg. als Meteoreisen;	**Silber**
Nickel		**Kupfer** . 8,9	**Stahl,** Weiss-	Magneteisenerz, Spatheisen-	**Gold** } bereits im Alterthum bekannt.
Cadmium		**Nickel**. . 8,8	gluth.	stein, Eisenglanz, Eisenglimmer, Rotheisenerz, Braun-	**Zink**: Paracelsus
Blei		**Cadmium** . 8,6	**Gusseisen** über		(Anf.d.16.Jhrh.);
		Stahl 7,5—7,8	1400°	eisenerz, Thoneisenstein, Ra-	Swab und Marggraf 1740.
		Schmiedeeisen . . 7,6	**Gold** . . 1200°	seneisenstein, Eisenkies.	
			Kupfer . 1100°	**Kupfer**: selten gedieg.; Kupfer-	**Wismuth**:
		Zinn . . 7,3	**Silber** . 1000°	indig, Kupferglimmer, Roth-	Agricola 1529.
		Gusseisen 7,1	**Aluminium,**	kupfererz, Kupferlasur, Mala-	**Platin**: 1741.
		Zink 6,8—7,2	Rothgluth.	chit, Buntkupfererz, Kupfer-	**Nickel**:
		Aluminium 2,6	**Magnesium,**	glanz, Kupferkies, Fahlerze.	Cronstedt 1751.
		Magnesium 1,8	schwacheRothgluth.	**Cadmium**: als Beimengung in	**Magnesium**:
				Zinkerzen und als Greenockit.	Davy 1808.
			Zink . . 360°	**Wismuth**: gedieg., Wismuth-	**Cadmium**:
			Blei . . 335°	blende, Wismuthglanz.	Stromeyer und
			Cadmium	**Nickel**: Kupfernickel, Nickel-	Hermann 1818.
			315—320°	kies, Eisennickelkies, Anti-	**Aluminium**:
			Wismuth 264°	monnickel, Nickelglanz.	Wöhler 1829.
			Zinn . . 230°	**Aluminium**: in Porcellan- und	
				Töpferthon, Lehm u. anderen Mineralien.	
				Magnesium: Talk, Speckstein,	
				Serpentin, Asbest, Magnesit,	
				Meerschaum, Bittersalz.	
				Quecksilber: gedieg.; Zinnober.	
				Silber: gediegen; Silberglanz,	
				Kupfersilberglanz, Melanglz.,	
				Eugenglanz, Weissgiltigerz,	
				Rothgiltigerz.	
				Platin: gediegen in den sogen.	
				Platinerzen.	
				Gold: nur gediegen.	

[2] Nur in Bezug auf Elasticität gegen Zug.
[3] Die Zahlen über Rothgluth sind nur Abschätzungen.



Metalle.

Graphische Darstellung

der

specifischen Gewichte.

Die Streifen repräsentiren gleich breite, gleich dicke

und gleich schwere Massen.

Die Längen stehen im umgekehrten Verhältniss

zu den

specifischen Gewichten.

Unmöglichkeit der Definition des Begriffes „Metall" auf Grund der äusseren Eigenschaften. Glanz und Farbe zwar eigenthümlich, doch auch anderen Naturkörpern zukommend (Beispiele); Festigkeit: einige sehr fest (Stahl, Eisen, Kupfer; Stahl der festeste aller Körper), andere sehr wenig fest (Blei, Zink); Härte: einige sehr hart (Stahl 6—7), andere sehr weich (Blei, Cadmium etc.); Elasticität: einige sehr elastisch (Stahl der elastischste aller Körper), andere wenig oder gar nicht elastisch (Blei); Dehnbarkeit und Sprödigkeit: einige sehr dehnbar (Platin, Gold, Silber), andere sehr spröde (Zinn, Wismuth); Schmelzbarkeit: einige sehr leicht schmelzbar (Zinn, Cadmium, besonders gewisse Legirungen), andere sehr schwer schmelzbar (Platin, Nickel, Schmiedeeisen); Schweissbarkeit: nur bei einigen (Platin, Eisen). — Erwägt man, dass auch andere Naturkörper viele dieser Eigenschaften besitzen und äusserlich den Metallen ganz ähnlich erscheinen, z. B. Erze (Eisenkies, Bleiglanz), so ergiebt sich, dass der Begriff Metall nur eine conventionelle Bedeutung hat.

Hauptergebniss: Die unedlen Metalle verändern sich langsam beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen an der Luft; sie verwandeln sich in verschieden gefärbte, pulverförmige, nicht mehr metallische Körper (Aschen). Die Veränderung erfolgt bei einigen (Zinn, Blei etc.) erst nach dem Schmelzen, bei anderen (Kupfer, Eisen etc.) schon vorher. Stärkeres Erhitzen beschleunigt die Veränderung.

§ 4. Repetition.

1. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften der Metalle? 2. Erkläre dieselben! 3. Speciell: Welches ist der Unterschied zwischen Härte und Festigkeit? 4. Hängen beide Eigenschaften nothwendig zusammen? 5. Wonach misst man die Härte (Härtescala)? 6. Welches sind die Gegensätze von hart und fest? 7. Was heisst Elasticität und Elasticitätsgrenze, Dehnbarkeit und Sprödigkeit, Schweissbarkeit? 8. Ordne die Metalle nach: a) Farbe, b) Härte, c) Festigkeit, d) Elasticität, e) Dehnbarkeit, f) spec. Gewicht, g) Schmelzpunkt. 9. Welche Metalle ändern einzelne dieser Eigenschaften beim Erwärmen? 10) Welchen Einfluss äussern Glühen und Ziehen (zu Draht) auf Härte und Festigkeit (vgl. Tabelle S. 14/15)?

11. Was heisst gediegen? 12. Was ist ein Erz? 13. Welche Metalle finden sich in der Natur nur gediegen? 14. Welche nur als Erz? 15. Welche in beiden Formen? 16. Nenne die wichtigsten Erze

unter Angabe der einzelnen Metalle. 17. Nenne auch die wichtigsten Fundorte derselben.

18. Welches ist das schönste Metall, welches das nützlichste? 19. Nenne die wichtigsten Verwendungen der einzelnen Metalle. 20. Welcher Eigenschaften wegen wird besonders das Eisen in seinen verschiedenen Modificationen benutzt?

21. Wodurch unterscheiden sich die unedlen Metalle von den edeln? 22. Beschreibe die Veränderungen, welche die unedeln Metalle beim Erhitzen an ihrer Oberfläche erleiden. 23. Welche Erscheinung tritt bei allen diesen gemeinsam auf? 24. Wie lassen sich edle Metalle, z. B. Silber, von den unedlen, z. B. Blei, trennen?

25. Welche Metalle waren schon im Alterthum bekannt? In welcher Zeitfolge, wann und von wem wurden die übrigen entdeckt?

26. Was sind Legirungen? Wie werden solche dargestellt? 27. Welche äusseren Eigenschaften der Metalle ändern sich beim Legiren namentlich? 28. Welche Aenderungen kann das spec. Gewicht erleiden? 29. Lässt sich das spec. Gewicht einer Legirung aus dem der Bestandtheile berechnen? 30. Welche Aenderungen erleidet die Härte? 31. Welche Aenderungen der Schmelzpunkt?

ZWEITES CAPITEL.

Ursache der Veränderung der unedlen Metalle beim Erhitzen an der Luft.

Einleitung.

Der Mensch besitzt den Drang, die Naturerscheinungen zu erforschen, zu ergründen oder zu erklären, d. h. die Ursachen derselben aufzufinden. Dies kann er, bis zu einem gewissen Grade, mit Hilfe seiner Sinnesorgane und seines Verstandes. Der einzige Weg aber, der — wo es überhaupt möglich ist — hierzu führt, ist der

Weg der naturwissenschaftlichen Forschung.

1. *Beobachtung.* Beobachten heisst eine Naturerscheinung mit den Sinnen so auffassen, dass man sie durch Worte wiedergeben kann. Jede Beobachtung muss sein

a. genau, d. h. mit der Wirklichkeit vollkommen übereinstimmend. Die zu ihrer Beschreibung gewählten Worte müssen eine ganz bestimmte Bedeutung besitzen *(Kunstausdrücke, termini technici)*, und, wo es sich um Veränderungen

handelt, muss die Reihenfolge derselben unzweifelhaft festgestellt werden. Eine genaue Beobachtung anzustellen muss gelernt werden und ist nicht immer leicht,

aa. weil unsere Sinne uns häufig täuschen. Der edelste Sinn, das Gesicht, ist Täuschungen ausgesetzt in Bezug auf Grösse (scheinbare und wahre), Farbe (verschiedene Beleuchtung), Gestalt (kein Körper kann mit dem Auge zugleich von allen Seiten angeschaut werden und zeigt sich bei verschiedener Stellung immer in verschiedener Form), Anordnung im Raume (perspectivische Verkürzung) und Entfernung der Objecte (Beispiele!). Das Gehör unterscheidet nur nach Qualität (Höhe und Tiefe, Klang und Farbe, Geräusche) und Intensität seiner Empfindungen und deutet dieselben in ungewohnten Fällen in der Regel falsch (Beispiele!); es kommt indess bei chemischen Naturerscheinungen nur in sehr untergeordnetem Grade in Betracht. Geruch und Geschmack geben zwar meist zuverlässigere Kunde von den Dingen, doch sind sie als niedere Sinne für die Erkennung und Unterscheidung der Naturkörper und Naturvorgänge nur in einzelnen Fällen von Bedeutung. Das Wärmegefühl ist sehr unzuverlässig und ganz von den Zuständen unseres Körpers abhängig (Beispiele!). Am wenigsten täuscht der Tastsinn, allein auch er will zur Anstellung genauer Untersuchungen geübt sein. Als Hauptregel gilt, sich in allen zweifelhaften Fällen niemals auf das Zeugniss eines einzelnen Sinnes zu verlassen und, wenn irgend möglich, namentlich den Tastsinn mit zu Hilfe zu nehmen.

bb. weil wir von Natur gewöhnt sind, die Gegenstände nur flüchtig zu beobachten und uns zur Beschreibung derselben oft sehr zweideutiger Ausdrücke zu bedienen. Hierdurch können über das Wesen einer Natur-Erscheinung Meinungs-Verschiedenheiten entstehen, welche bei einer genauen Beobachtung, der Natur der Sache nach, gar nicht möglich sind (Beispiele!).

b. vollständig, d. h. alle Einzelheiten umfassend, und zwar

aa. alle Theile der Erscheinung oder des Vorganges selbst umfassend, soweit dies unsere Sinne, wenn nöthig unter Bewaffnung, zulassen: man beobachte einen Naturvorgang wie der Maler ein Gemälde, wie der Musiker ein Tonstück;

bb. sich auf alle mit der Erscheinung möglichen Falles in ursachlichem Zusammenhange stehenden

Nebenumstände erstreckend, da gerade diese nicht selten zur richtigen Erklärung führen: man beobachte wie der Justizbeamte bei der Aufnahme eines Verbrechens.

2. *Hypothese.* Auf Grund einer genauen und vollständigen Beobachtung stellt man sodann eine Hypothese, d. h. eine Vermuthung über die mögliche Ursache der beobachteten Erscheinung auf. Diese darf

a. nicht über den Kreis der thatsächlich beobachteten Erscheinungen hinausgreifen und vor allen Dingen nicht absurd sein, d. h. nicht Ursachen aufstellen, die der gesunde Menschenverstand von vornherein verwirft (Beispiele!);

b. nicht mit bereits erkannten und thatsächlich bewiesenen Wahrheiten im Widerspruch stehen (Beispiele!). Sind solche Hypothesen nicht aufzufinden, so müssen alle Erklärungsversuche vorläufig unterbleiben.

Eine Hypothese ist an sich noch keine Wahrheit, sie kann aber zur Wahrheit führen, doch nur, wenn sie auf einer genauen und vollständigen Beobachtung fusst. In jedem anderen Falle führt sie mit Nothwendigkeit zum Irrthum, weiterhin zum Aberglauben und Wahn. Hypothesen auf Grund ungenauer Beobachtungen sind deshalb nicht nur überflüssig, sondern geradezu schädlich, da sie von dem einzigen rechten Wege, der zur Wahrheit führt, ablenken.

Bei der Aufstellung einer Vermuthung über die mögliche Ursache eines Naturvorganges lenkt uns die Analogie, weil es erfahrungsmässig feststeht, dass sich die Natur unter gleichen Umständen in ihren Wirkungen immer gleich bleibt *(Induction).* Hierbei ist wohl zu beachten, dass eine Erscheinung die Wirkung mehrerer Ursachen sein kann und in diesem Falle nur durch das gleichzeitige Zusammenwirken derselben zu Stande kommt.

3. *Experiment.* Dieses hat darüber zu entscheiden, ob die aufgestellte Vermuthung in Wahrheit begründet war oder nicht. Das Experiment ist eine Beobachtung, angestellt unter bestimmten, willkürlich hervorgerufenen Bedingungen. Es ist eine Frage an die Natur, auf welche wir die Antwort: ja oder nein erhalten. Bei Annahme mehrerer Ursachen hat man so zu experimentiren, dass man jedes Mal nur eine zur Wirkung gelangen lässt und dabei die anderen ausschliesst. Tritt in einem Falle die Erscheinung, welche man erklären wollte, wirklich ein, so betrachtet man dies als eine Bestätigung der betreffenden Vermuthung und die Hypothese gewinnt den Charakter der Wahrscheinlichkeit. Findet sie unter analogen Umständen von Neuem Bestätigung, so nimmt die Wahr-

scheinlichkeit zu, und ordnen sich ihr alle bekannten Erscheinungen derselben Art unter, so erlangt sie den Charakter der Wahrheit, den wir ihr so lange beimessen, bis widersprechende Thatsachen aufgefunden sind.

Anwendung dieser Regeln

zur Erklärung der im ersten Capitel beschrieben Erscheinungen.

1. *Beobachtungsergebniss.* Die unedlen Metalle verändern sich langsam beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen an der Luft. Sie verwandeln sich in verschieden gefärbte, pulverförmige, nicht mehr metallähnliche Körper (Aschen). Die Veränderung erfolgt bei einigen (Zinn, Blei etc.), erst nach dem Schmelzen, bei anderen (Kupfer, Eisen etc.) schon vorher. Stärkeres Erhitzen beschleunigt die Veränderung.

2. *Hypothese.* Die Ursachen dieser Erscheinung können muthmasslich liegen: a) in den Metallen selbst, b) in den Gefässen, c) in der Wärme, d) in der Luft. Andere Ursachen sind undenkbar. Eine Kritik dieser Vermuthung lässt nur noch den Punkt d als zweifelhaft erscheinen.

3. *Experiment.* Dasselbe hat die Frage zu entscheiden: Wirkt die Luft bei der Umwandlung der Metalle in Aschen mit und, wenn es der Fall ist, in welcher Weise?

Erwägung: Welche Mittel bieten sich dar, um diese Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden?

§ 1. Erhitzen der Metalle bei Abschluss der Luft.

Luftabschluss lässt sich erzielen: durch Bedecken der Metalle a) mit einem festen (schmelzbaren) oder flüssigen Körper (Borax, Paraffin, Olivenöl) oder b) durch Umgebung mit einem anderen Gase.

14. Versuch: Man schmelze Zinn im Tiegel unter Borax oder in der Schale unter reinem Paraffin.

Beobachtung: In beiden Fällen erscheint das Metall nach dem Erkalten blank; Asche hat sich nicht gebildet.

Ergebniss: Werden die Metalle während des Erhitzens mit einer gut aufliegenden flüssigen Schicht bedeckt, so dass die Luft abgehalten ist, so bleiben sie blank.*

Hierdurch scheint bewiesen, dass die Luft bei der Aschenbildung wirksam, also nöthig ist. Allein dieser Schluss ist doch nicht vollkommen gerechtfertigt. (Welchen Einfluss könnten die geschmolze-

* Klempner und Mechaniker bestreuen die zu löthenden Flächen mit Borax oder Colophonium.

nen Decken möglichen Falls üben?) Daher Verdrängung der Luft durch

Wasserstoff, ein Gas, welches sich beim Uebergiesssen von Zink mit Salzsäure entwickelt.

15. Versuch: Entwicklung von Wasserstoff in einer Gasentwicklungsflasche, Prüfung desselben auf seine Reinheit und Auffangung in einem Gasometer (Fig. 5). Beschreibung des Gasomoters (Fig. 6).

16. Versuch: **a.** Man lässt Wasserstoff aus einer Röhre strömen und zündet ihn an. — **b.** Man schiebt eine beiderseits offne Glasröhre über die Flamme. — **c.** Man füllt einen Cylinder ganz mit Wasserstoff, hält denselben verkehrt, zündet das Gas unten an, schiebt ein brennendes Licht hinein und zieht dasselbe langsam wieder heraus (Fig. 7). — **d.** Man füllt den Cylinder zu $^1/_3$ mit Wasserstoff und $^2/_3$ mit Luft und entzündet. — **e.** Man füllt zwei gleich grosse Flaschen ganz mit

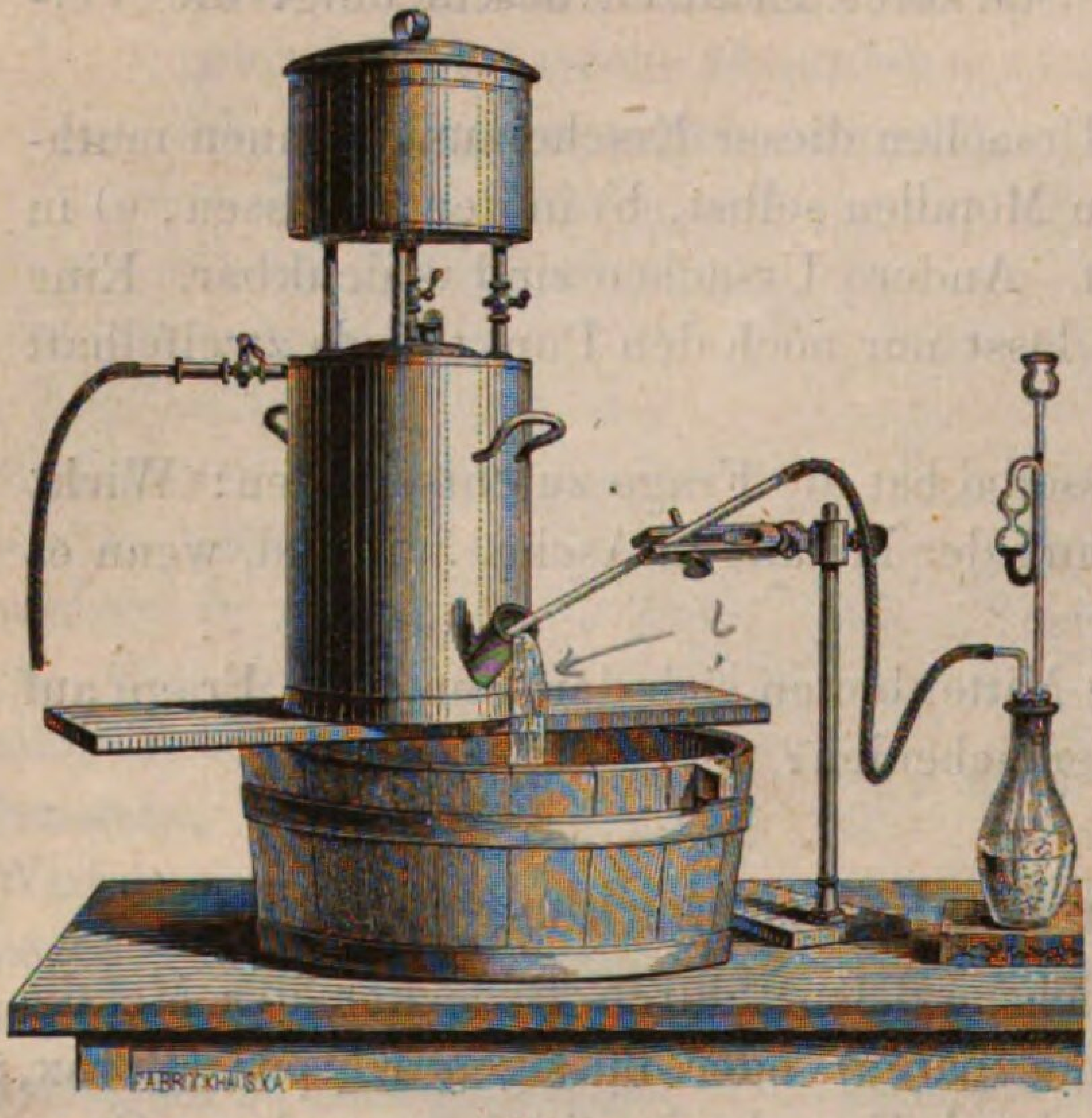


Fig. 5.
Auffangen von Wasserstoff im Gasometer.

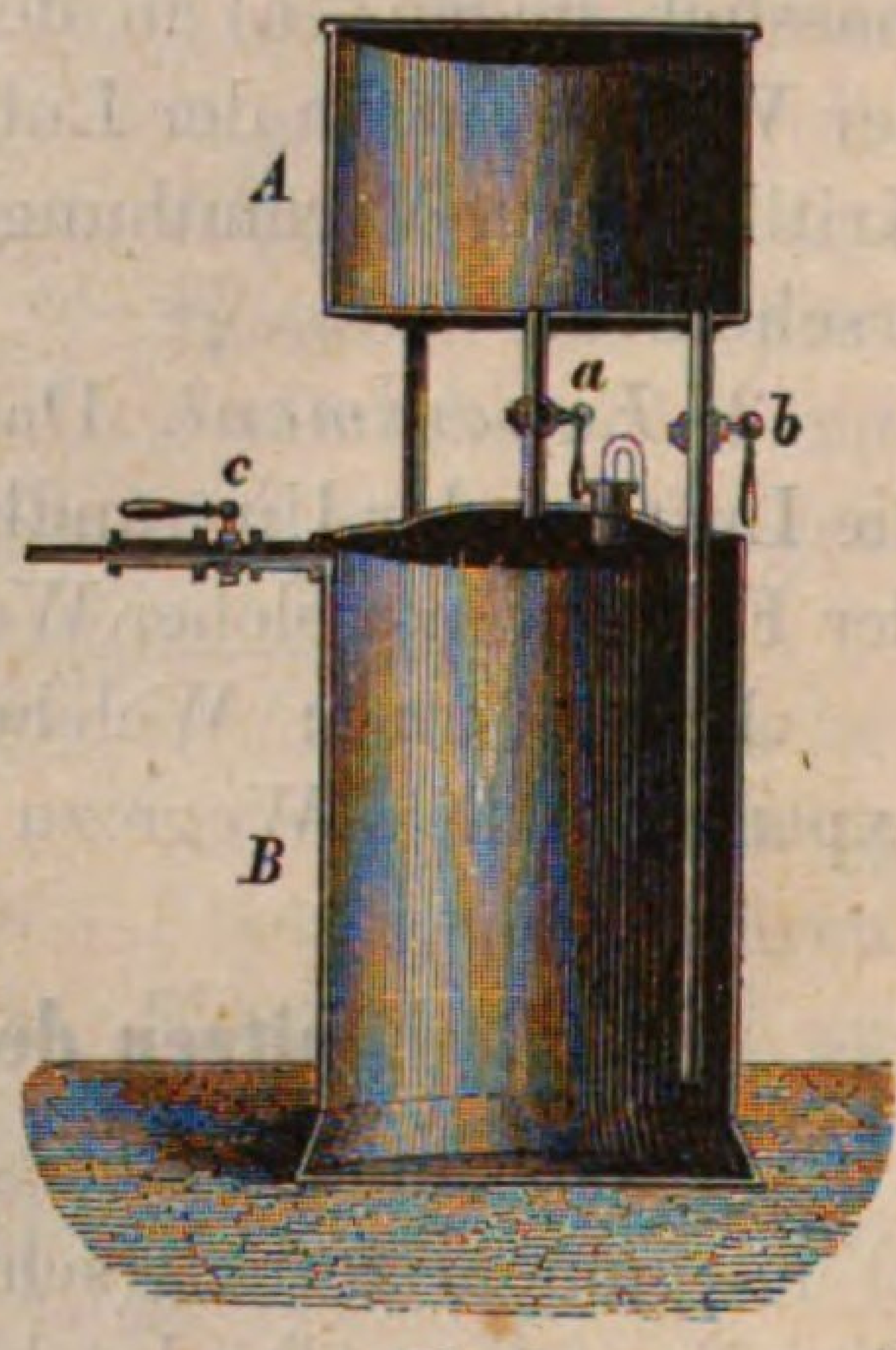


Fig. 6.
Gasometer.

Wasserstoff, hält die eine aufrecht, die andere verkehrt (Fig. 8) und zündet nach 15—30 Secunden an. — **f.** Man füllt einen Cylinder ganz mit Wasserstoff, bringt ihn, wie Fig. 8 zeigt, unter einen anderen mit Luft gefüllten Cylinder und hält dann die Mündung des letzteren über die Flamme.

Beobachtung: **a.** Das Gas brennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme. — **b.** Man vernimmt einen Ton, dessen Höhe von der Länge des Rohres abhängt. — **c.** ein Licht verlöscht in Wasserstoff. — **d.** Wasserstoff mit Luft gemischt explodirt. — **e.** und **f.** Wasserstoff entweicht aus oben offenen Gefässen rascher als aus unten offenen.

Ergebniss: Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses, unsichtbares Gas, brennt mit schwachleuchtender Flamme, unterhält die Verbrennung nicht (brennende Körper erlöschen darin), ist leichter als

Luft (spec. Gewicht = 0,0693 = etwa $^1/_{14}$) und explodirt mit Luft gemischt.

Gieb an, aus welchen Versuchen sich die genannten Eigenschaften ergeben.

Geschichte: Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von PARACELSUS beobachtet. Erst später (Anfang des 17. Jahrh.) lernte man seine Brennbarkeit kennen und noch später (im 18. Jahrh.) die Eigenschaft, mit Luft gemischt zu explodiren. Bis zum J. 1787 hiess er *brennbare Luft.*

Erhitzen von Metallen in einer Wasserstoffatmosphäre.

17. Versuch: a. Ein Streifen blankes Kupferblech wird in einem Glasrohr in Wasserstoff erhitzt, nach einiger Zeit die Flamme entfernt und die Röhre geöffnet. — **b.** Blei wird in einem Kugelrohr in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen.

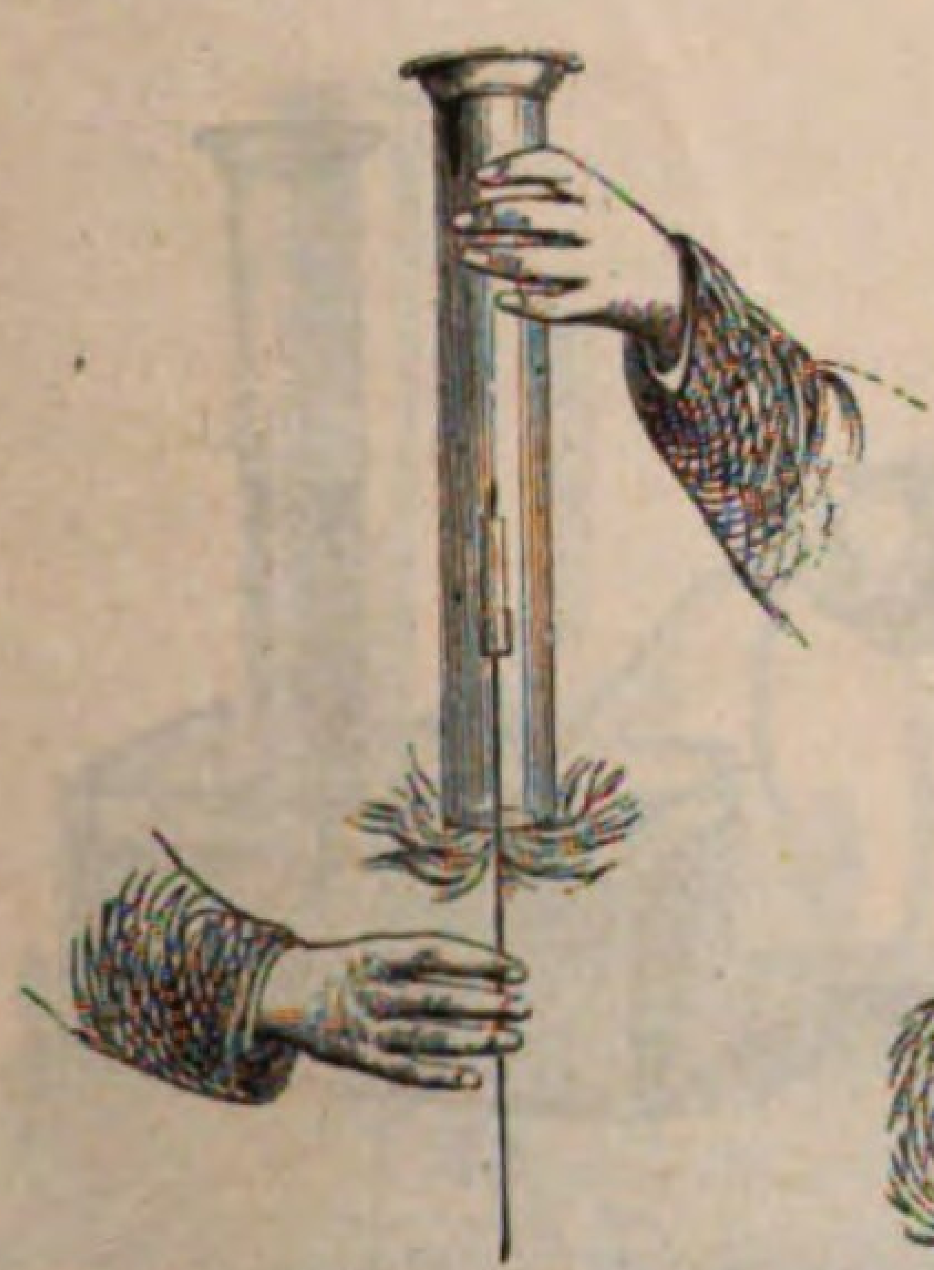


Fig. 7. Entzündungsversuch mit Wasserstoff.

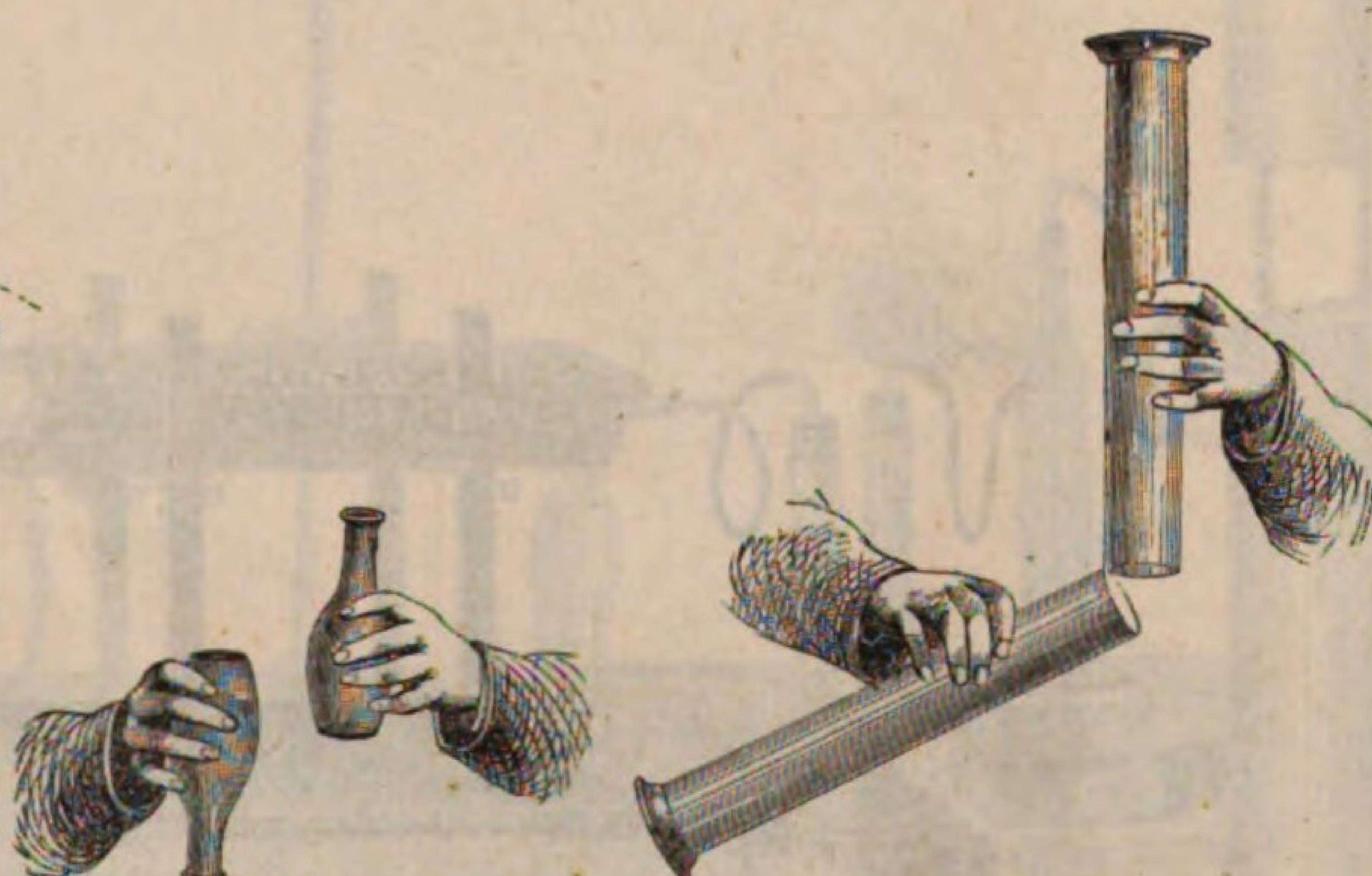


Fig. 8. Spec. Gewicht des Wasserstoffs.

Beobachtung: So lange das heisse Metall mit Wasserstoff in Berührung ist, bleibt es völlig blank; sobald die Luft hinzutritt, überzieht es sich mit der bekannten farbigen Haut. An welchem Ende der Röhre (a) beginnt diese letztere Veränderung?

Ergebniss: Die Metalle bleiben beim Erhitzen unter Abschluss der Luft unverändert; dagegen tritt die Veränderung sofort ein, wenn sie im erhitzten Zustande mit der Luft in Berührung gebracht werden.

Hiernach lautet die Antwort auf die im Eingang des Paragraphen aufgeworfene Frage: Ja!

Hauptergebniss: Die atmosphärische Luft spielt bei der Umwandlung der Metalle in Aschen eine Hauptrolle, ja sie ist, abgesehen von der höheren Temperatur, die einzige Ursache dieser Umwandlung.

§ 2. Welche Rolle spielt die atmosphärische Luft bei der vorherbeschriebenen Umwandlung der Metalle?

Ist die Luft bei diesen Vorgängen activ oder passiv, d. h. verändert sie sich während dessen selbst oder nicht? Auf welche Weise kann man dies erfahren? Woran erkennt man überhaupt, ob ein Körper eine Veränderung erlitten hat?

18. Versuch: Ein Rohr wird mit Kupferspähnen gefüllt, zum Glühen erhitzt und Luft hindurch geleitet. Die austretende Luft fängt man in einem Cylinder auf (Fig. 9) und prüft sie nachher durch Eintauchen eines brennenden Spahnes.

Beobachtung: Während des Erhitzens verändert sich das Kupfer in der bekannten Weise und erscheint zuletzt schwarz. (An welcher Seite beginnt die Veränderung?) Das austretende Gas ist farblos wie Luft, aber Flammen verlöschen darin.

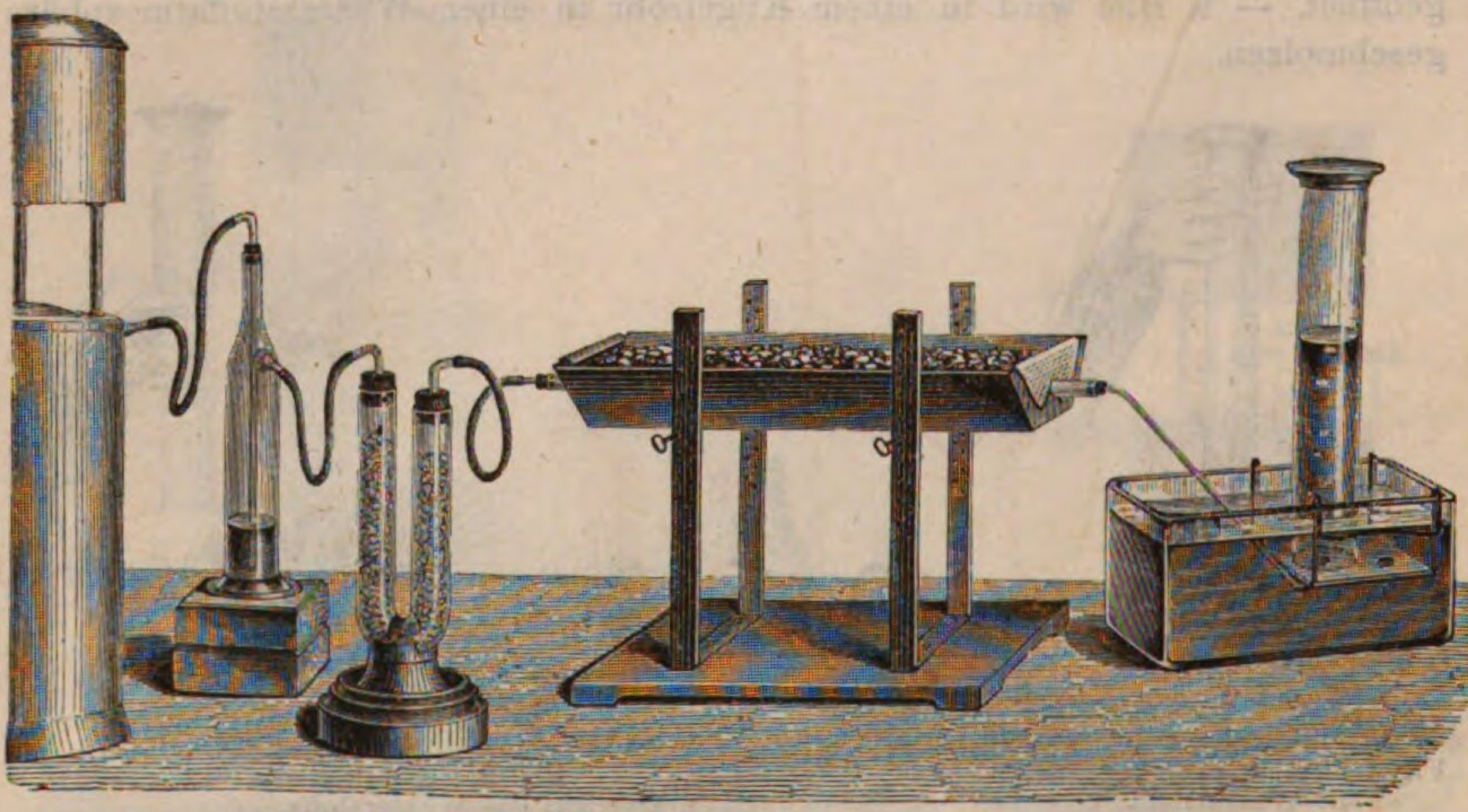


Fig. 9. Kupfer im Luftstrom erhitzt.

Ergebniss: Bei der Umwandlung der Metalle in Aschen erleiden nicht nur diese, sondern zugleich auch die Luft selbst eine Veränderung, sie hat eine ihrer wesentlichsten Eigenschaften verloren; also spielt die Luft bei der Aschenbildung eine activе Rolle.

Frage: In welcher Weise ist die Luft hierbei thätig? Nimmt sie etwas aus dem Metall auf oder giebt sie etwas an dasselbe ab, oder findet vielleicht keines von beiden statt?

Erwägung: Wie lassen sich diese Fragen auf experimentellem Wege beantworten?

19. Versuch: a. Man verbrennt in einem gewogenen Rohr eine mitgewogene Menge Magnesiumband unter geeigneten Vorsichtsmassregeln (Asbestpfropf) und

wägt nach der Verbrennung abermals. — b. Man taucht einen kleinen Hufeisen-Magnet mit seinen Polen in feines Eisenpulver, hängt ihn an eine Waage, bringt diese ins Gleichgewicht und erhitzt dann das Eisenpulver durch eine Flamme.

Beobachtung: a. Die Röhre hat nach der Verbrennung des Magnesiums an Gewicht zugenommen. — b. Das Eisenpulver verglimmt und während dessen sinkt die Waagschale.

Ergebniss: Die Metalle werden bei ihrer Umwandlung in Aschen schwerer. Diese Gewichtszunahme kann nur daher rühren, dass die Luft (welche nach Versuch 18 hierbei selbst eine Veränderung erleidet) an Gewicht verliert. Ein Theil der Luft verschwindet also und tritt an das Metall (*„verbindet sich mit dem Metall“*).

Welche Eigenschaften wird dieser verschwindende Theil der Luft besitzen müssen? Wie wird er sich gegen erhitzte Metalle und gegen brennende Körper verhalten?

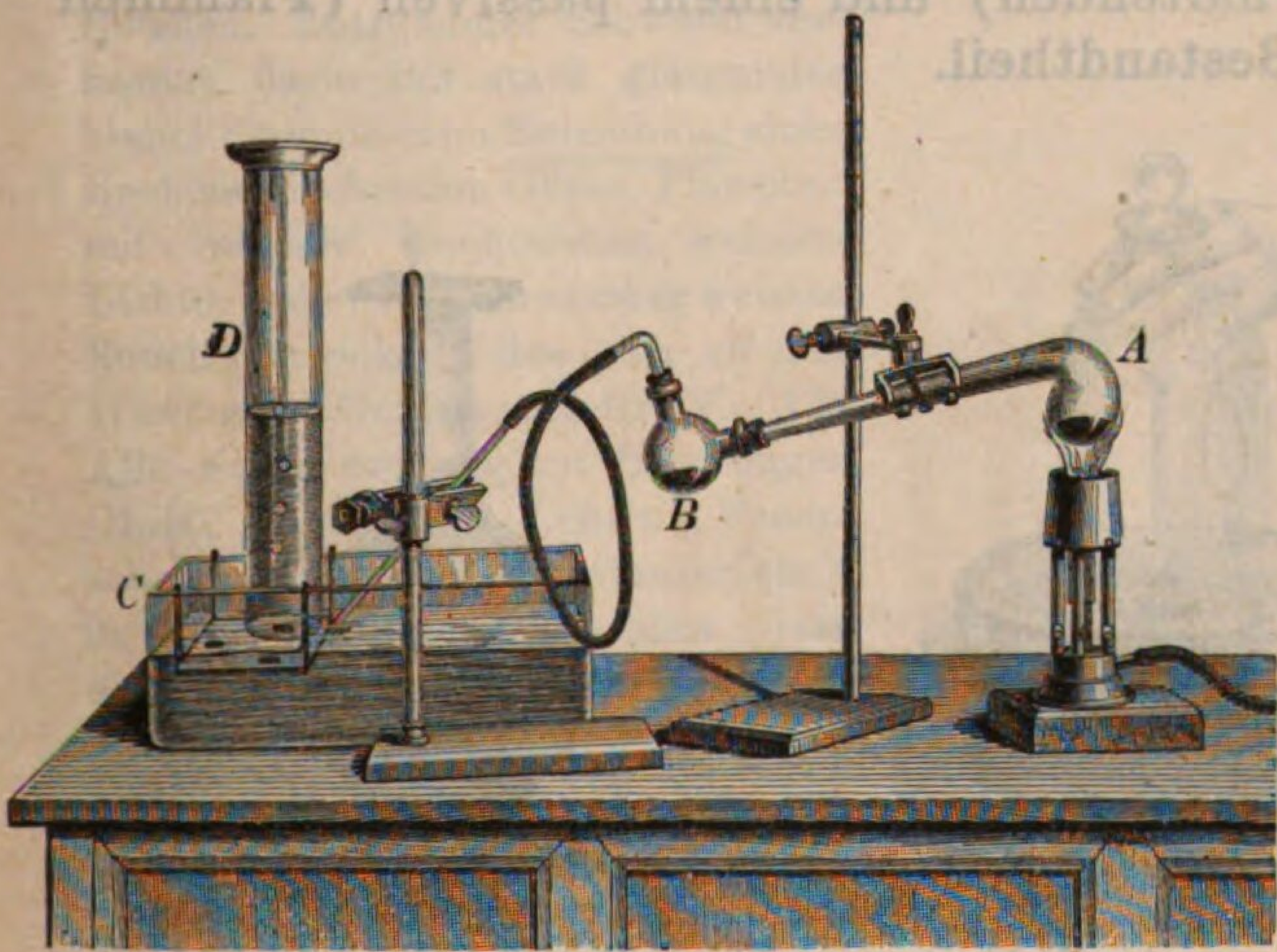


Fig. 10. Darstellung von Sauerstoff aus rother Quecksilberasche.



Fig. 11. Entzündung eines glimmenden Spahns im Sauerstoff.

Diese Fragen lassen sich im Voraus beantworten. Wie muss die Antwort lauten?

Versuch zur Wiedergewinnung des mit dem Metall verbundenen Bestandtheiles der Luft:

20. Versuch: Quecksilberasche wird in einer mit Kugelvorlage und Gasableitungsrohr versehenen Retorte erhitzt, das austretende Gas aufgefangen (Fig. 10) und mit einem glimmenden (nicht brennenden) Spahn geprüft (Fig. 11).

Beobachtung: Im Retortenhals und in der Vorlage sammelt sich metallisches Quecksilber. Das aufgefangene Gas ist farblos, bringt einen glimmenden Spahn sogleich zur Entzündung und dieser brennt darin mit weit blendenderem Glanz als in gewöhnlicher Luft.

Ergebniss: Der in der Quecksilberasche enthaltene und mit dem Metall verbundene Bestandtheil der Luft lässt sich durch Erhitzen der ersteren wiedergewinnen: Er besitzt in hohem Grade eben diejenige Eigenschaft, welche der Luft durch das erhitzte Metall entzogen worden war, die Eigenschaft, die Verbrennung zu unterhalten. Der andere Theil der Luft, welcher bei der Umwandlung der Metalle unbenutzt bleibt, entbehrt diese Eigenschaft gänzlich, er verlöscht die Flamme.

Hauptergebniss: Wenn Luft mit erhitzten unedlen Metallen in Berührung kommt, so entziehen ihr diese einen ihrer wesentlichen Bestandtheile und verwandeln sich dadurch in das, was bisher mit dem Namen Asche bezeichnet wurde. Die Luft besteht aus einem activen (die Verbrennung unterhaltenden) und einem passiven (Flammen erstickenden) Bestandtheil.

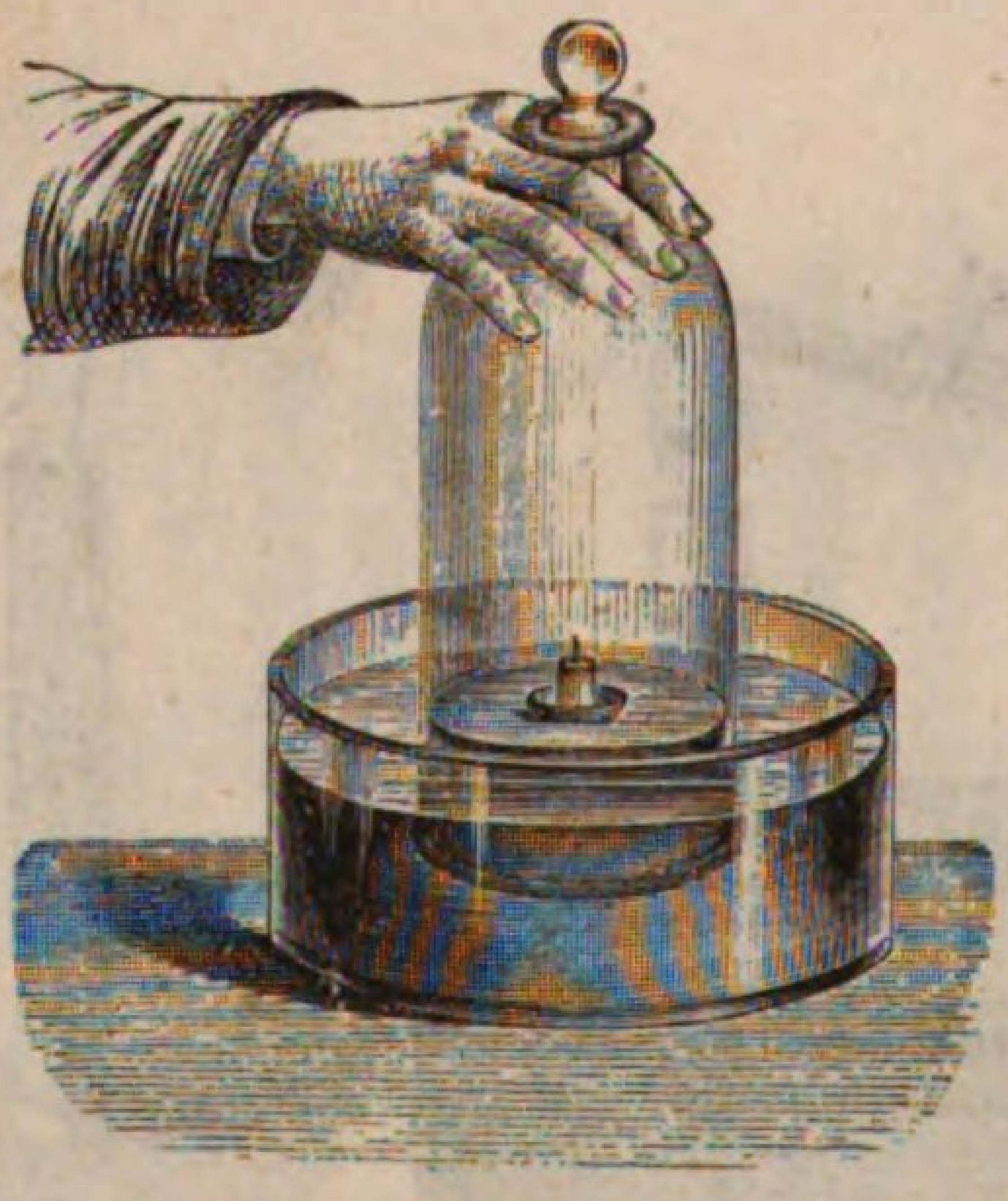


Fig. 12. Verbrennung eines Lichtes in abgeschlossener Luft.



Fig. 13. Verbrennung von Schwefel und Phosphor in Sauerstoff.

Der active Theil der Luft heisst aus bald zu erörternden Gründen Sauerstoff, der passive Stickstoff.

Stickstoff: Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas, ohne Einwirkung auf glühende Metalle; spec. Gew. 0,969; erlöscht die Flamme brennender Körper; kann den Athmungsprocess der Thiere nicht unterhalten. 1777 von Scheele und Lavoisier aus der Luft abgeschieden.

Sauerstoff: Farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas; spec. Gew. 1,1088; unterhält die Verbrennung lebhaft sowie den Athmungsprocess der Thiere, verbindet sich mit Metallen; 1774 von

PRIESTLEY und 1775 von SCHEELE, welchem PRIESTLEY'S Versuche bis dahin unbekannt wären, entdeckt.

Die Abscheidung des Sauerstoffs aus der Luft unter Zurücklassung von Stickstoff gelingt auch durch gewöhnliche Verbrennung.

21. Versuch: Man befestigt auf einem Schälchen ein kleines Stück Licht, entzündet dasselbe und lässt das Ganze auf Wasser schwimmen. Dann stürzt man eine umgekehrte Glasglocke darüber (Fig. 12). Nach einiger Zeit verlischt die Flamme, während das Wasser in der Glocke etwas in die Höhe steigt.

22. Versuche mit Sauerstoff: Um Sauerstoff in grösseren Mengen darzustellen, bedient man sich anderer Methoden. Reichlich entwickelt er sich durch Erhitzen von chlorsaurem Kali. Man füllt verschiedene Gefässe mit Sauerstoff und bringt glimmende oder glühende Körper hinein. Ein glühender Stahldraht (Uhrfederspirale) entzündet sich und verbrennt unter lebhaftestem Funkensprühen. Entzündeter Schwefel verbrennt darin mit stark glänzender blauer Flamme unter Entstehung eines stechend riechenden Gases. Phosphor mit intensiv leuchtendem weissen Lichte, wobei sich ein starker weisser Rauch entwickelt, der sich an den Wänden des Gefässes ansetzt (Fig. 13). Alle Stoffe organischen Ursprunges (Holz, Baumwolle, Leinen, Feuerschwamm, thierische Substanzen etc.), an einer Stelle soweit erhitzt, dass sie glimmen, verbrennen in Sauerstoff gebracht rasch und vollständig mit lebhafter Flamme.

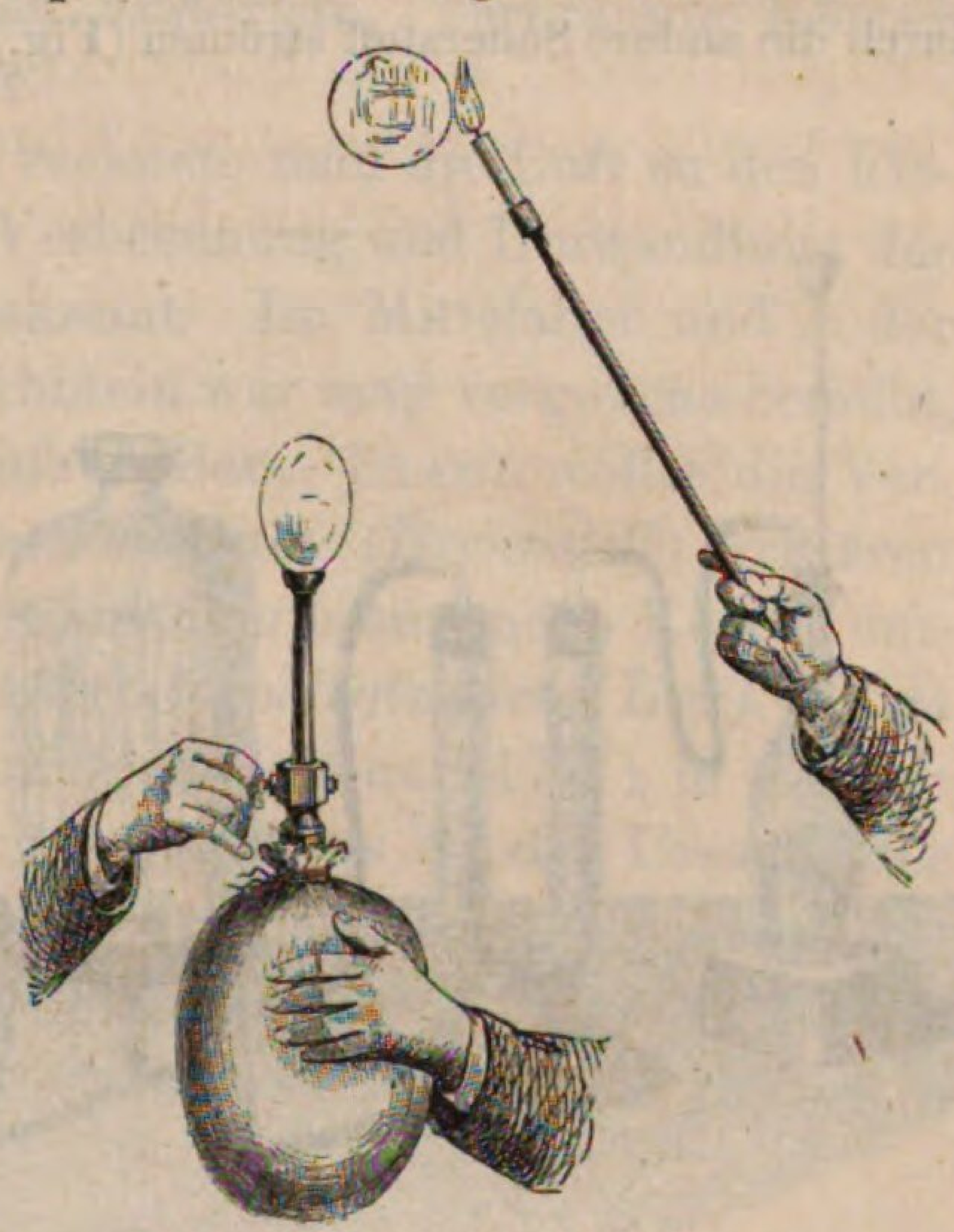


Fig. 14. Knallende Seifenblasen.

Die Beimengung von Stickstoff in der atmosphärischen Luft ist für den Verlauf der gewöhnlichen Verbrennungen von besonderer Wichtigkeit. Was würde die Folge sein, wenn die Luft aus reinem Sauerstoff bestände?

23. Versuch: Wasserstoff wird in geeignetem Verhältnisse mit Sauerstoff (2 Vol. : 1 Vol.) gemischt und kleinere Quantitäten dieses Gemenges entzündet. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, z. B. indem man Seifenblasen damit anfüllt und diese im Aufsteigen mit einem brennenden Lichte berührt (Fig. 14) oder indem man Seifenwasser mit dem Gemenge zu Schaum aufbläst, oder endlich indem man ein hohles, mit dem Stöpsel verschliessbares Blechgefäss mit einem Gemenge füllt und einen elektrischen Funken hindurchschlagen lässt (elektrische Pistole).

Beobachtung: In allen Fällen explodirt das Gemenge mit sehr heftigem Knall.

Das eben beschriebene Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff heisst *Knallgas*. Die Verbrennung desselben erfolgt unter sehr

intensiver Wärmeentwicklung. Um dieselbe gefahrlos (ohne Explosion) zu bewirken, bedient man sich des Knallgashahnes oder DANIELL-schen Hahnes, welcher so eingerichtet ist, dass man durch das Innere einer Wasserstoffflamme Sauerstoff hindurchbläst. In dieser Flamme können alle Metalle, selbst Platin, geschmolzen werden; die unedlen verbrennen darin mit höchster Lebhaftigkeit. Nicht schmelzbare Körper, z. B. Kalk, kommen zum heftigsten Glühen *(Kalklicht* oder *Drummond'sches Licht)*. Bei dieser Verbrennung beobachtet man stets, wenn man einen kalten Körper über die Flamme hält, einen wässrigen Beschlag.

24. Versuch: Man leitet in eine grosse, oben geschlossene Glasglocke von unten her dicht nebeneinander zwei Röhren und lässt durch die eine Wasserstoff, durch die andere Sauerstoff strömen (Fig. 15). Den ersteren entzündet man.

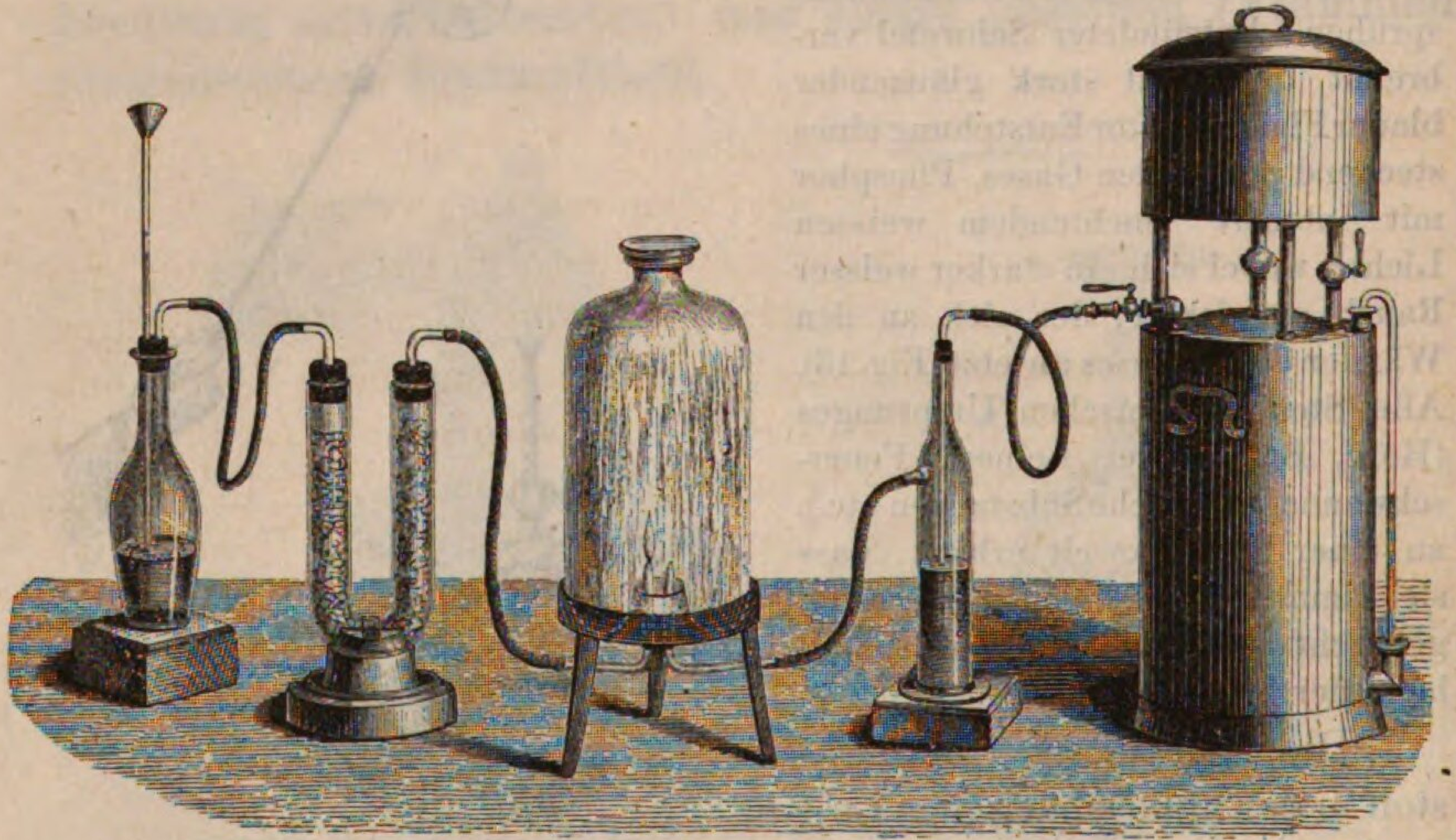


Fig. 15. Darstellung von Wasser durch Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff.

Beobachtung: Schon nach kurzer Zeit schlagen sich auf der Innenwand der Glocke wässrige Tröpfchen nieder, welche herabfliessen und sich bei näherer Untersuchung als Wasser erweisen.

Ergebniss: Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffes, d. h. der Körper, welcher entsteht, wenn sich Wasserstoff mit Sauerstoff verbindet, ist Wasser. Wasser besteht also aus Wasserstoff und Sauerstoff.

Hauptergebniss aller bisherigen Versuche: Bei der Umwandlung der Metalle in Aschen ebenso wie bei der gewöhnlichen Verbrennung von Schwefel, Phosphor, Wasserstoff und organischen Körpern (Holz etc.) wird

Sauerstoff verbraucht: beide Erscheinungen haben also dieselbe Ursache. Hierbei entstehen neue Körper (Producte), welche verschiedene Eigenschaften besitzen: bei den Metallen sind sie fest und pulverförmig, bei dem Schwefel erscheinen sie als Gas, bei dem Phosphor als Rauch, bei dem Wasserstoff als Wasser. Alle diese Producte sind also entstanden durch Vereinigung (Verbindung) der genannten Körper mit Sauerstoff.

Der Name *„Verbrennung"* kann also auch auf die Umwandlung der Metalle in Aschen ausgedehnt werden. Da der Sauersoff Oxygenium heisst, so ist der Name Verbrennung in *Oxydation* zu übersetzen. Brennbare Körper heissen *oxydirbar*, verbrannte Körper *oxydirte* oder im Allgemeinen *Oxyde.*

Geschichte: Im Alterthum rechnete man die Luft zu den Elementen; welche Rolle sie bei der Verbrennung und Umwandlung der Metalle in Aschen spielt, war unbekannt. Im Mittelalter und in der neueren Zeit bis ins 18. Jahrhundert hinein war man vergebens bemüht, die Ursachen dieser Erscheinung aufzufinden. STAHL wollte die Verbrennungserscheinungen durch das *Phlogiston (Brennstoff)* erklären (1697), welches nach seiner Ansicht aus dem brennenden Körper entweiche und dadurch die Luft verderbe *(phlogistisirte Luft).* Erst LAVOISIER stellte eine neue Verbrennungstheorie auf (1777), in welcher er das Phlogiston verwarf und den Sauerstoff als einzige Ursache der Verbrennung bezeichnete (antiphlogistische Theorie). — Auch das Wasser galt bis zum Jahre 1784 als ein Element; erst CAVENDISH bewies durch Versuche, dass es aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht.

§ 3. Repetition.

32. Was heisst Beobachtung? 33. Welches sind die Erfordernisse einer guten Beobachtung? 34. Welche Hindernisse stellen sich einer guten Beobachtung entgegen? 35. Was ist eine Hypothese und zu welchem Zwecke wird eine solche aufgestellt? 36. Was ist ein Experiment und zu welchem Zwecke stellt man es an.

37. Wiederhole die Beobachtungen, welche beim Erhitzen der unedeln Metalle gemacht werden konnten. 38. Hebe das Gemeinsame dieser Beobachtungen hervor. 39. Welche Ursachen könnten der beobachteten Veränderung möglichen Falles zu Grunde liegen? 40. welche sind zu verwerfen? 41. welche ergiebt sich sogleich als selbstverständlich? 42. welche kann nur durch Versuche erforscht werden? 43. Was beobachtet man, wenn man die Metalle beim Erhitzen

mit einer flüssigen, geschmolzenen Substanz bedeckt? 44. welche Schlussfolgerung könnte daraus abgeleitet werden?

45. Beschreibe die Darstellung des Wasserstoffes sowie die Apparate, welche zur Entwickelung und zum Auffangen des Gases dienen. 46. Weshalb versieht man die Gasentwickelungsflasche mit einem Sicherheitsrohr (oder Trichterrohr)? 47. Welche Stellung müssen die Hähne des Gasometers beim Füllen mit Gas, und welche Stellung bei der Benutzung des Gases haben? 48. Aus welchen Versuchen folgt, dass Wasserstoff leichter als Luft ist?

49. Was beobachtet man beim Erhitzen der Metalle in einer Wasserstoffatmosphäre, und was nach der darauf folgenden Berührung derselben mit Luft? 50. Welches ist das Ergebniss dieser Versuche? 51. Auf welche Weise findet man, ob die Luft bei der Umwandlung der Metalle eine active oder passive Rolle spielt? 52. Beschreibe die zur Beantwortung dieser Frage nöthigen Versuche. 53. Nenne die Versuche, welche darthun, dass die Luft überhaupt eine Veränderung erleidet. 54. Worin besteht diese Veränderung? 55. Nenne die Versuche, welche darthun, dass diese Veränderung von einer Gewichtszunahme der Metalle begleitet ist. 56. Was folgt ohne Weiteres hieraus in Bezug auf die Luft? 57. Nenne den Versuch, durch welchen man den Bestandtheil, den das Metall aus der Luft aufgenommen hat, wiedererhält. 58. Was folgt aus diesen Versuchen in Bezug auf die Zusammensetzung der Luft?

59. Ziehe das Gesammtresultat aus allen bisherigen Versuchen. 60. Wiederhole die Reihenfolge der Beobachtungen, Hypothesen und Versuche, welche zu diesem Resultat geführt haben.

61. Beschreibe den Sauerstoff. Beschreibe den Stickstoff. 62. Beschreibe den Wasserstoff. 63. Hebe die gemeinsamen Eigenschaften derselben hervor. 64. Welches sind insbesondere die spec. Gewichte?

65. Was geschieht, wenn Schwefel, Phosphor etc. oder organische Körper in Luft verbrenen? 66. Woher kommt es, dass die Luft durch darin brennende Körper „verdorben“ wird? 67. Warum erlöschen brennende Körper, wenn man die Luft abschliesst? 68. Warum brennen Körper in reinem Sauerstoff mit grösserer Lebhaftigkeit als in Luft? 69. Was würde geschehen, wenn die Luft aus reinem Sauerstoff bestände? 70. Was ist eine Explosion? 71. Warum verbrennt Wasserstoff, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, unter Explosion? 72. Welches ist das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs?

73. Was bedeuten die Ausdrücke: Oxydation, oxydirbare und oxydirte Körper, Oxyde? 74. Nenne die bisher dargestellten Oxyde. 75. Aus welchem Grunde muss man die Umwandlung der Metalle in

Aschen und die gewöhnliche Verbrennung als einen und denselben Process ansehen?

76. Wann wurden entdeckt: der Wasserstoff, der Sauerstoff, der Stickstoff? 77. Wann die wahre Ursache der Verbrennung? 78. Wann die Zusammensetzung des Wassers? 79. Wer waren die Entdecker?

DRITTES CAPITEL.

Einige nichtmetallische und metallische brennbare Körper; Natur der Oxyde.

Einleitung.

Ehe die Vorgänge beim Verbrennungsprocess genügend erkannt waren, hielt man das eigentliche Verbrennen für ein Verzehrtwerden, eine Vernichtung des brennenden Körpers. Dieser Ansicht hängt auch wohl heute noch ein Theil des naturwissenschaftlich nicht gebildeten Publikums an. Wir wissen, dass der Verbrennungsprocess ein Umwandlungsprocess ist, durch welchen die betreffenden Körper in eine andere Form gebracht werden und andere Eigenschaften erhalten. Dies zeigte sich mit grosser Bestimmtheit bei den Metallen, und auch bei dem Verbrennen von Phosphor sahen wir dicken weissen Rauch entstehen, welcher sich im Innern des Glasgefässes allmälig ablagerte. Es ist nun zu untersuchen

1. welcher Art alle diese Producte sind,
2. ob sich auch in den Fällen, wo man das Auftreten von Verbrennungsproducten nicht direct wahrnehmen kann, die Existenz derselben darthun lässt, und endlich
3. ob die entstandenen neuen Körper in Folge der Gleichartigkeit ihres Ursprunges nicht vielleicht gewisse Eigenschaften mit einander gemein haben.

Um aber den Gesichtskreis hierbei gleich etwas weiter auszudehnen, machen wir zuvörderst Bekanntschaft mit einigen, bisher nur oberflächlich oder gar nicht beachteten brennbaren Körpern, welche entweder keine, oder nur sehr wenig Aehnlichkeit mit Metallen haben.

§ 1. Nichtmetallische Körper und deren Oxyde.

Kohlenstoff ist ein allgemeiner Bestandtheil aller organischen Körper sowie der im gewöhnlichen Leben mit dem Namen *Kohle*

(Steinkohle, Braunkohle, Holzkohle etc.) benannten Substanzen und lässt sich durch Erhitzung derselben gewinnen.

25. Versuch: Man bringe in einen Porzellantiegel Stücke von Holz (Sägespähne), Papier, Stroh, Zucker, Stärkemehl, Leim, Knochen, Horn, Leder oder thierische Abfälle irgend welcher Art, Steinkohle, Braunkohle und dergl., bedecke den Tiegel lose mit einem Deckel und erhitze ihn anfänglich langsam, später immer stärker bis zum Glühen (Fig. 16).

Beobachtung: Nachdem das Erhitzen begonnen, entweichen unter dem Deckel hervor Gase, welche sich bald entzünden und mit mehr oder weniger hell leuchtender, bei einigen Substanzen mit stark russender, Flamme verbrennen; bläst man die Flamme aus, so erscheinen die Gase in Form eines starken, in der Regel auffallend und unangenehm riechenden Rauches, während der Geruch, so lange die Flamme brennt, nicht bemerklich ist. Die Gasentwickelung hört nach einiger Zeit auf und tritt selbst bei stärkstem Glühen nicht wieder ein. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel eine schwarze, je nach der Natur der Substanzen verschieden gestaltete, poröse oder blasig aufgeschwollene, meist leicht zerreibliche Masse.

Ergebniss: Kohlenstoff ist selbst in stärkster Glühhitze weder schmelzbar noch flüchtig (woher erscheinen gewisse Kohlenrückstände, z. B. die vom Zucker, Leder, Horn, blasig aufgetrieben?). Er muss in den erhitzten Substanzen schon vorher enthalten gewesen sein. Ausserdem aber müssen diese Substanzen nothwendig noch andere Stoffe enthalten. (Weshalb?) Nach dem Ursprunge unterscheidet man: Holzkohle, Coaks (Steinkohlenrückstände), Zuckerkohle, Thierkohle: Knochenkohle, Blutkohle als die gebräuchlichsten.

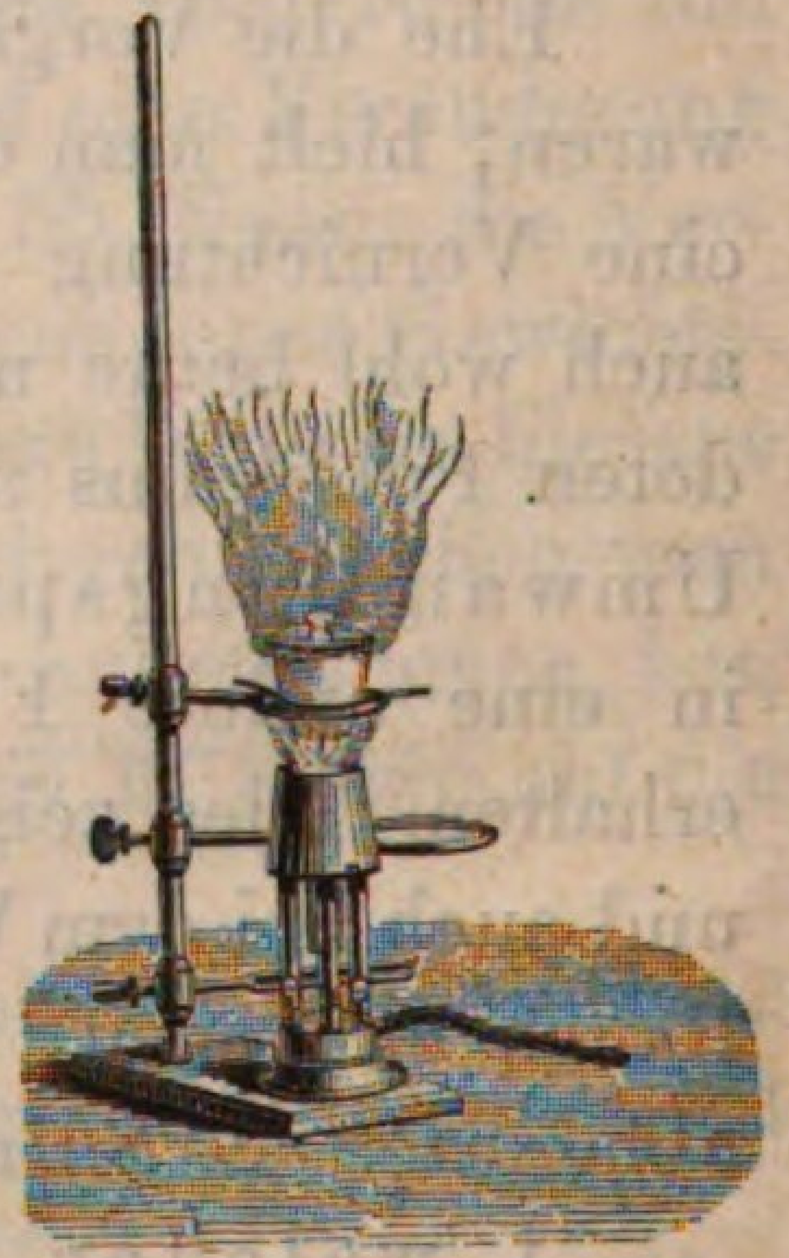


Fig. 16. Verkohlung von Holz.

26. Versuch: a. Man filtrire die Lösung eines Pflanzen-Farbstoffes (Blauholz-Abkochung, Heidelbeersaft etc.) durch frisch geglühte Thierkohle. — b. Man fange über Quecksilber in einem Glasrohr Wasserstoff auf und bringe ein Stück frisch ausgeglühter Holzkohle (Buchsbaumkohle) hinein.

Beobachtung: a. Die lebhaft gefärbte Flüssigkeit läuft rasch durch die Kohle und fliesst unten ungefärbt wieder aus. — b. Das in dem Rohre aufgefangene Gas nimmt rasch an Volumen ab, während das Quecksilber emporsteigt.

Ergebniss: Der Kohlenstoff besitzt die Eigenschaft, Farbstoffe aus wässrigen Lösungen zu absorbiren (ähnlich wirkt er auch auf manche andere im Wasser lösliche Substanzen, z. B. übelriechende Stoffe, gewisse Pflanzengifte, z. B. Strychnin etc.). Er hat ferner das Vermögen, Gase in sich zu verdichten; daher seine Anwendung zur Desinfection von Wasser (durch Filtration) und von Luft *(Plastische Kohle)*.

27. Versuch: a. Man bringt in ein Glasrohr gut ausgeglühte reine Kohle (Holzkohle), verschliesst das Rohr beiderseits mit durchbohrten Korken, leitet

einen Strom trocknen Sauerstoffgases hindurch und erhitzt das Rohr an der Stelle, wo die Kohle liegt. Das Ausströmungsrohr wird mit einem langen Gasableitungsrohre verbunden und dieses in einen hohen Fusscylinder gesteckt. Von Zeit zu Zeit taucht man einen langen brennenden Holzspahn in den Cylinder (Fig. 17). — **b.** Man fängt das Gas in einem über warmem Wasser umgestürzten Cylinder auf, taucht diesen, nachdem er gefüllt ist, in kaltes Wasser, verschliesst nach einiger Zeit die untere Oeffnung fest, schüttelt, taucht wieder ein, schüttelt abermals u. s. w. — **c.** Man füllt einen Cylinder ebenso wie vorher mit dem austretenden Gase, hebt ihn mit einer Glasplatte bedeckt heraus, taucht in einen zweiten leeren Cylinder ein brennendes Licht und hält den ersten verkehrt über die Mündung des zweiten. — **d.** Man leitet das aus der Verbrennungsröhre austretende Gas in klares Kalkwasser. — **e.** Man färbt mit dem Gase gesättigtes Wasser durch Lackmus roth und erhitzt. Andrerseits lässt man solch röthlich gefärbtes Wasser in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen.

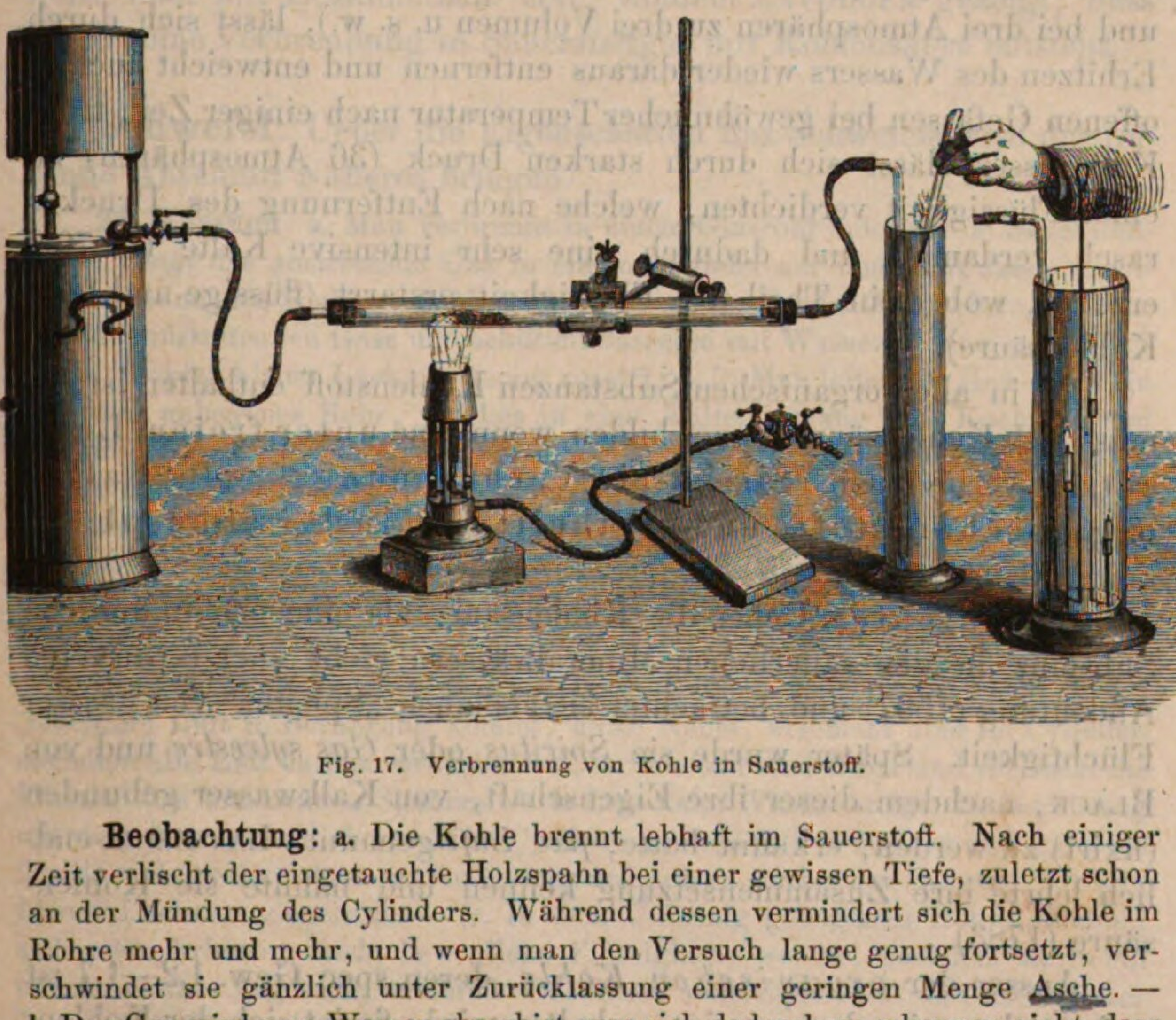


Fig. 17. Verbrennung von Kohle in Sauerstoff.

Beobachtung: **a.** Die Kohle brennt lebhaft im Sauerstoff. Nach einiger Zeit verlischt der eingetauchte Holzspahn bei einer gewissen Tiefe, zuletzt schon an der Mündung des Cylinders. Während dessen vermindert sich die Kohle im Rohre mehr und mehr, und wenn man den Versuch lange genug fortsetzt, verschwindet sie gänzlich unter Zurücklassung einer geringen Menge Asche. — **b.** Das Gas wird vom Wasser absorbirt, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass nach jedesmaligem Schütteln neue Mengen Wasser in den Cylinder aufsteigen. Einige Tropfen blauer Lackmuslösung, dem Wasser hinzugesetzt, nehmen sofort eine weinrothe Färbung an. — **c.** Das Licht verlischt, als würde es von einem herabfallenden Gase erstickt. — **d.** Das Kalkwasser trübt sich durch Entstehung eines pulverigen Niederschlages, welcher sich nach einiger Zeit zu Boden senkt. **e.** Beim Erhitzen des mit Gas gesättigten Wassers entwickeln sich reichliche Gasblasen, schon lange bevor das Sieden des Wassers beginnt. Dabei ändert

sich die rothe Farbe wiederum in Blau. Dieselbe Aenderung beobachtet man in dem anderen Glase, jedoch erst nach längerer Zeit.

Ergebniss: Kohlenstoff verwandelt sich, wenn er erhitzt mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird, in ein unsichtbares Gas:

Kohlensäure (so genannt wegen ihres säuerlichen Geschmackes). Die Kohlensäure entsteht durch Verbindung von Kohle mit Sauerstoff; sie besteht also aus Kohlenstoff und Sauerstoff. (Aus welcher Beobachtung ergiebt sich diese Schlussfolgerung mit Nothwendigkeit?) Sie ist schwerer als Luft (folgt aus welchen Beobachtungen?): spec. Gew. 1,524, irrespirabel (nicht athembar, lebende Thiere sterben darin sofort), wird vom Wasser absorbirt (bei 0° und unter gewöhnlichem Luftdruck zu gleichen Volumen, bei zwei Atmosphären zu doppeltem und bei drei Atmosphären zu drei Volumen u. s. w.), lässt sich durch Erhitzen des Wassers wieder daraus entfernen und entweicht auch in offenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, trübt Kalkwasser, lässt sich durch starken Druck (36 Atmosphären) zu einer Flüssigkeit verdichten, welche nach Entfernung des Druckes rasch verdampft und dadurch eine sehr intensive Kälte (— 79°) erzeugt, wobei ein Theil der Flüssigkeit erstarrt (flüssige und feste Kohlensäure).

Da in allen organischen Substanzen Kohlenstoff enthalten ist, so muss sich Kohlensäure immer bilden, wenn jene unter freiem Luftzutritt verbrennen. Sie ist ein Verbrennungsproduct aller organischen Stoffe und vertheilt sich in der atmosphärischen Luft.

Geschichte: Ueber die Kohlensäure als eine eigenthümliche Substanz in den säuerlichen Mineralwässern giebt zuerst Libavius Andeutung (1597) und betrachtet sie als einen „Spiritus" von grosser Flüchtigkeit. Später wurde sie *Spiritus* oder *Gas sylvestre* und von Black, nachdem dieser ihre Eigenschaft, von Kalkwasser gebunden (fixirt) zu werden, erkannt hatte, *fixe Luft* genannt. Lavoisier endlich lehrte ihre Zusammensetzung kennen und nannte sie Kohlensäure (1783).

Ausser der *organischen Kohle*, deren spec. Gew. 1,2—1,7 ist und welche, wie oben gezeigt, erhalten wird, findet sich der Kohlenstoff in der Natur noch in zwei verschiedenen Formen (allotropischen Modificationen): *Graphit* oder *Wasserblei (Reissblei)*, kommt in derben blättrigen, strahligen, schuppigen oder dichten Aggregaten, selten krystallinisch, in Formen des monoklinischen Systems vor, ist eisenschwarz, matt, mitunter glänzend, abfärbend, sich fettig anfühlend; zerrieben bildet er ein stark schwärzendes Pulver. Spec.

Gew. 1,9—2,2. Er findet sich in verschiedenen Zuständen der Reinheit, oft stark mit Bergart vermengt, wird im reinsten Zustande zu Zeichenkreide und Bleistift verwendet; der weniger reine wird geschlemmt und künstlich zu Stiften geformt oder als Pulver zum Schwärzen eiserner Geräthschaften benutzt. Der *Diamant* ist reinster Kohlenstoff, krystallisirt in Oktaëdern und anderen Formen des tesseralen Systems, meist farblos und durchsichtig, mitunter auch gefärbt (grün, roth, seltener schwarz), bricht und zerstreut im durchsichtigen Zustande das Licht stark, ist stark glänzend und der härteste aller Körper (Härte 10); spec. Gew. 3,5—3,6.

Geschichte: Dass der Diamant aus reinem Kohlenstoff besteht, weiss man mit Bestimmtheit erst, seitdem LAVOISIER gezeigt, dass durch seine Verbrennung in Sauerstoffgas nur Kohlensäure entsteht.

Schwefel: Ueber die Eigenschaften des Schwefels wird der folgende Abschnitt Näheres bringen.

28. Versuch: a. Man verbrennt in einem Glasrohr Schwefel im Sauerstoffstrom, fängt das austretende Gas in einem Cylinder auf und prüft dasselbe mit einem brennenden Spahn. — b. Man füllt, wie bei der Kohlensäure, einen Cylinder mit dem austretenden Gase und schüttelt dasselbe mit Wasser, dem man nachher einige Tropfen blauer Lackmuslösung zusetzt. — [c. Man leitet das Gas durch ein U-förmig gebogenes Rohr, welches in eine Kältemischung (aus Kochsalz und Schnee) getaucht ist.] — d. Man verbrennt in einem flachen Schälchen Schwefel, stellt einen Dreifuss, auf welchem ein Gebund Blumen oder befeuchtete, bunt bedruckte Kattunläppchen liegen, darüber und bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke. — e. Man färbt mit dem Gas gesättigtes Wasser durch Lackmus roth und erhitzt. Andrerseits lässt man solch röthlich gefärbtes Wasser in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen.

Beobachtung: a. Das austretende Gas bildet, wenn es mit gewöhnlicher (feuchter) Luft in Berührung kommt, dicke Nebel, erscheint aber im Cylinder, nachdem alle Luft daraus vertrieben ist, farblos und unsichtbar und verlöscht die Flamme des brennenden Spahnes. — b. Das kalte Wasser steigt, in Berührung mit dem Gase, ziemlich rasch im Cylinder auf und füllt denselben zum grössten Theile. Es besitzt stark sauren Geschmack, einen stechenden Geruch und färbt blaues Lackmus ziegelroth. — [c. In dem U-förmig gebogenen Rohre sammelt sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche, nachdem sie in ein offenes Gefäss gegossen, reichlich Gasblasen aufsteigen lässt und nach kurzer Zeit vollständig verdunstet ist, unter Entwickelung des stechenden Geruches.] — d. Die Farbe der Blumen und der bedruckten Zeugstücke verschwindet. — e. Beim Erhitzen des mit Gas gesättigten Wassers entwickeln sich reichlich Gasblasen, schon lange bevor das Sieden des Wassers beginnt. Dabei ändert sich die Farbe wiederum in Blau. Dieselbe Aenderung beobachtet man in dem anderen Glase, jedoch erst nach längerer Zeit.

Ergebniss: Schwefel verwandelt sich, wenn er erhitzt mit Sauerstoff in Berührung kommt, in ein unsichtbares Gas:

Schweflige Säure (so genannt wegen ihres säuerlichen Geschmacks). Die schweflige Säure entsteht bei der Verbrennung von Schwefel mit Sauerstoff, sie besteht also aus Schwefel und Sauerstoff. (Aus welcher Beobachtung ergiebt sich diese Schlussfolgerung mit Nothwendigkeit?) Sie ist schwerer als Luft (folgt aus welchen Beobachtungen?): spec. Gew. 2,22; irrespirabel: erregt schon in kleinen Mengen eingeathmet Husten und Brustbeklemmung und bewirkt in grösseren Mengen Ersticken; Flammen verlöschen darin; Farbstoffe organischen Ursprunges werden gebleicht (Anwendung zum Bleichen von Wolle und Seide), wird von Wasser in grossen Mengen absorbirt, lässt sich durch Erhitzen des Wassers wieder daraus entfernen und entweicht auch in offenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, lässt sich durch Druck (4 Atmosphären) oder Kälte (—10 bis —11°) zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche nach Entfernung des Druckes rasch verdampft.

Geschichte: Die bleichenden Eigenschaften der schwefligen Säure kennt man schon seit PARACELSUS; STAHL hielt sie für eine Verbindung von Schwefelsäure mit Phlogiston und zwar mit weniger Phlogiston als im Schwefel enthalten ist. Erst die Antiphlogistiker stellten ihre wahre Natur fest.

Phosphor: Kommt in Form von fingerdicken, mehrere Zoll langen Stangen im Handel vor, im frischen Zustande wachsartig durchscheinend, sehr leicht entzündlich, an der Luft einen weissen Rauch ausstossend und einen eigenthümlichen Geruch verbreitend; im Dunkeln leuchtend *(Phosphoresciren)*; leicht schmelzbar (bei 44°); siedet bei 290° und verwandelt sich in einen farblosen Dampf, dessen spec. Gew. 4,4 ist; die geringste Spur mit Wasser erhitzt macht den Wasserdampf im Dunkeln leuchtend (Auffindung des Phosphors nach MITSCHERLICH); im Wasser völlig unlöslich, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in fetten Oelen, Aether, ätherischen Oelen; sehr giftig. Anwendung hauptsächlich zu Streichzündhölzern und in der Medicin. Kommt in zwei allotropischen Modificationen vor: **a.** *krystallisirt* in regulären Oktaëdern oder Rhombendodekaëdern; spec. Gew. 1,8; **b.** *amorph* durch Erhitzung der krystallisirten Modification auf 240—250° in sauerstofffreier Atmosphäre (SCHRÖTTER), ist in diesem Zustande an der Luft völlig unveränderlich, leuchtet nicht, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether und Oelen, geht, über 260° erhitzt, wieder in gewöhnlichen Phosphor über; spec. Gew. 2,1.

29. Versuch: a. Man entzündet in einem flachen Schälchen etwas Phosphor, setzt dasselbe auf eine Glasplatte oder in einen Porzellannapf, bedeckt es mit einer tubulirten Glocke und leitet einen langsamen Strom trocknen Sauerstoffs oder trockner Luft hinein (Fig. 18). — b. Man übergiesst in einem Cylinderglase ein Stück Phosphor mit heissem Wasser und leitet mittels eines Metallrohres Sauerstoff bis auf den Boden des Glases (Fig. 19).

Beobachtung: a. Der Phosphor verbrennt unter Entwickelung starken weissen Rauches. Nach dem Abheben der Glocke zeigt sich die Wand derselben sowie die untergesetzte Platte mit einem weissen, lockeren, schneeähnlichen Pulver bedeckt, welches beim Befeuchten mit Wasser zischt, sich darin zu einer stark sauer schmeckenden Flüssigkeit löst und Lackmus stark röthet; schon beim Stehen an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an und zerfliesst. — b. Der unter dem heissen Wasser geschmolzene Phosphor entzündet sich in Berührung mit Luft und brennt mit leuchtender Flamme unter dem Wasser. Letzteres wird dadurch stark sauer und röthet Lackmus.

Ergebniss: Phosphor entzündet sich schon unterhalb 100° (aus welchem Versuche ergiebt sich dies?), verwandelt sich beim Verbrennen in Sauerstoff in einen weissen pulverförmigen Körper:

Phosphorsäure (so genannt wegen ihres sauren Geschmackes), welche aus Phosphor und Sauerstoff besteht. Sie zieht aus der Luft Wasserdämpfe an (ist *hygroskopisch*) und zerfliesst damit zu einer dicken Flüssigkeit (ist *zerfliesslich*), leicht löslich in Wasser, röthet Lackmus und ist in der Glühhitze flüchtig. Zum Unterschiede von zwei anderen Modificationen, die später zu beschreiben sind, heisst die Phosphorsäure, wie sie hier entstanden ist, *Metaphosphorsäure*.



Fig. 18. Verbrennung von Phosphor in Sauerstoff.

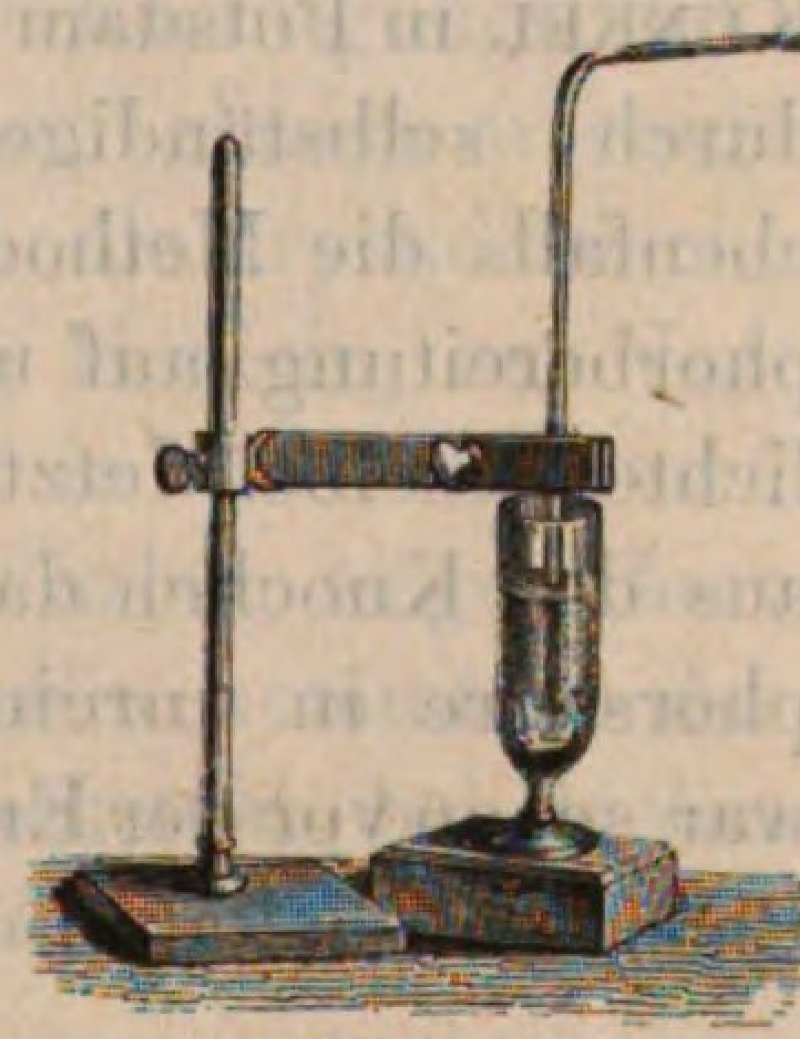


Fig. 19. Verbrennung von Phosphor unter Wasser.

Die Phosphorsäure ist für die Ernährung der Pflanzen und Thiere unentbehrlich. Es scheint, dass sich ohne Phosphorsäure keine organische Zelle bilden kann. Bei den Pflanzen findet sie sich in grösserer Menge namentlich in den Samen, bei den Thieren in den Knochen, ausserdem in geringeren Mengen in fast allen übrigen Bestandtheilen des Körpers. In der Natur ist sie weit verbreitet, doch meist nur in sehr geringen Massen. Ein Ackerboden, der zu wenig oder gar keine Phosphorsäure enthält, ist unfruchtbar. Obgleich sie im Wasser löslich ist, wird sie doch von den thonigen Bestandtheilen des Ackerbodens in eigenthümlicher Weise festgehalten (gebunden) und erst von den Wurzeln der Pflanzen während des Wachsthums

gelöst. Was wird die Folge sein, wenn einem Ackerlande durch die Ernten alljährlich Phosphorsäure entzogen und nicht in genügender Menge wiedergegeben wird? In den thierischen Körper gelangt sie durch die verschiedenartigsten Nahrungsmittel: Fleisch, Brod, Milch etc., und täglich scheiden sich im Harne und bei den Pflanzenfressern in den Excrementen entsprechende Mengen durch den Stoffwechsel aus. Reichliche Mengen hiervon fliessen durch die Abfallwässer in die Flüsse und ins Meer; daher stete Verminderung des Phosphorsäure-Reichthums eines Landes, Nothwendigkeit des Ersatzes durch phosphorsäurehaltige Düngemittel (Guano, Phosphorit, Knochenmehl, Fischguano etc.).

Geschichte: Der Phosphor wurde 1669 durch BRAND in Hamburg entdeckt und seine Bereitung (aus dem Urin) geheim gehalten. KUNKEL in Potsdam fand darnach durch selbständige Forschung ebenfalls die Methode der Phosphorbereitung auf und veröffentlichte dieselbe. Jetzt stellt man ihn aus den Knochen dar. Die Phosphorsäure in unreinem Zustande war schon vor der Entdeckung des Phosphors bekannt.



Fig. 20. Arsenspiegel.

Arsen: Ein metallisch glänzender Körper von bläulich-weisser bis stahlgrauer Farbe. Krystallisirt im hexagonalen Systeme (rhomboëdrisch); sehr spröde; spec. Gew. 5,9; verwandelt sich bei 180° in knoblauchartig riechende Dämpfe (spec. Gew. 10,4) und sublimirt daraus an kälteren Gegenständen in stahlgrauen glänzenden Krystallen (Arsenspiegel).

Verwendung: zu Legirungen (Schrot).

Vorkommen: in der Natur, seltener gediegen, meist in Form von Erzen, welche ausser ihm namentlich Sauerstoff oder Schwefel und metallische Bestandtheile enthalten (*Arsenit* oder *Arsenblüthe*, *Arsenblende* [*Realgar* und *Auripigment*], *Arsenkies*, *Arsenfahlerz* u. s. w.)

30. Versuch: a. Man erhitzt Arsen in einem engen, unten zugeschmolzenen Röhrchen (Fig. 20). — b. Man entzündet etwas Arsen in einem kleinen Metall-

löffel mittels der Löthröhrflamme und bringt es brennend in einen mit Sauerstoff gefüllten Ballon. — c. Man verdampft etwas Arsen mittels des Löthrohrs auf Kohle.

Beobachtung: a. Das Arsen verdampft, ohne zu schmelzen, und setzt sich als Spiegel in dem oberen Theile des Röhrchens ab. — b. Das Arsen brennt mit bläulich-grauer Flamme unter Entwickelung eines starken weissen Rauches, welcher sich an den Glaswänden zu einem weissen Pulver niederschlägt. Dieses ist sehr schwer löslich in Wasser. — c. Das Arsen verbrennt mit weissem Rauche und unter Entwickelung eines eigenthümlichen knoblauchartigen Geruches. Die Kohle bedeckt sich mit einem weissen Beschlag.

Ergebniss: Arsen verbrennt, wenn es in Luft oder Sauerstoff erhitzt wird, zu einem weissen Pulver:

Arsenige Säure, welche aus Arsen und Sauerstoff besteht. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, in hoher Temperatur flüchtig (spec. Gew. des Dampfes 13,9), krystallisirt in Oktaëdern, unter gewissen Umständen auch in Formen des rhombischen Systems (sie ist *dimorph*), wird, längere Zeit hindurch bis nahe zu ihrem Verflüchtigungspunkt erhitzt, amorph und schmilzt zu einem klaren Glase (glasige arsenige Säure), welches mit der Zeit von selbst wieder in die krystallinische Form übergeht. Sehr giftig. Verwendung in der Medicin, zur Vergiftung schädlicher Thiere (*Rattengift, Giftmehl*), in der Glas- und Farbenfabrication, doch haben die arsenhaltigen Farben wegen ihrer Giftigkeit nur eine eingeschränkte Benutzung. Sie kommt in der Natur als *Arsenik* oder *Arsenblüthe* vor und entsteht bei vielen metallurgischen Processen als Nebenproduct (*Hüttenrauch, Hedri*); Auffangen desselben in Giftfängen.

Geschichte: Das Arsen ist seit dem 13., die arsenige Säure seit dem 8. Jahrhundert bekannt.

Antimon: Zinnweiss, metallglänzend, von sehr krystallinischem, grossblätterigem Gefüge. Spec. Gew. 6,7; Schmelzp. 450°; krystallisirt bei dem Erstarren in Rhomboëdern; spröde; in der Weissglühhitze flüchtig.

Verwendung: zu Legirungen (*Letternmetall*) und thermoelektrischen Säulen.

Vorkommen: selten gediegen, häufig als Erz (*Antimonblüthe, Senarmontit, Grauspiessglaserz, Schwarzspiessglaserz, Spiessglassilber, Fahlerze*).

31. Versuch: a. Man bringt ein auf einer geeigneten Unterlage geschmolzenes flüssiges Antimonkügelchen in einen mit Sauerstoff gefüllten Ballon. — b. Man schmilzt Antimon in einem Kohlengrübchen mittels des Löthrohres und lässt es hell rothglühend auf eine ebene Unterlage fallen.

Beobachtung: a. Im Ballon verbrennt das Antimon unter Lichtentwickelung

und Entstehung eines weissen Rauches, welcher sich an den Glaswänden absetzt. b. Auf der Kohle entwickelt sich der gleiche Rauch unter Entstehung eines weissen Beschlages. Dämpfe geruchlos.

Ergebniss: Antimon verwandelt sich, in Sauerstoff oder Luft erhitzt, in

Antimonige Säure, welche aus Antimon und Sauerstoff besteht. Diese bildet kleine mikroskopische Krystalle, die in Wasser unlöslich sind, und sich als schwache Säure verhalten. Anwendung zu verschiedenen medicinischen Präparaten und Vorkommen als *Antimonblüthe* oder *Weissspiessglaserz* (rhomboëdrisch) und als *Senarmontit* (regulär). Sie ist also dimorph.

Geschichte: Das Antimon ist erst seit dem Ende des 15. Jahrh. bekannt. Dagegen waren seine Erze schon früher, das Grauspiessglaserz schon im Alterthum bekannt.

Bor: Existirt in zwei allotropischen Modificationen: a. durchsichtige *Krystalle* des tetragonalen Systems von brauner oder gelber Farbe, in Glanz und Härte dem Diamante gleich *(Bordiamanten)*; spec. Gew. 2,68; b. grünlich-braunes amorphes Pulver; ohne Anwendung.

Vorkommen: nur an Sauerstoff gebunden, aus welchem es bis jetzt nur in kleinen Mengen dargestellt ist.

32. Versuch: Amorphes Bor entzündet sich schon, in gewöhnlicher Luft erhitzt, leicht, lebhaft in Sauerstoff und verbrennt.

Ergebniss: Das Verbrennungsproduct des Bors,

Borsäure, ist ein amorphes Pulver oder bildet (im wasserhaltigen Zustande) glänzende, schuppige Krystalle von schwach säuerlichem Geschmack; Curcuma bräunend, Lackmus röthend, beim Erhitzen sich stark aufblähend, wobei das Wasser entweicht, und schliesslich zu einer zähen Masse schmelzend, die zu einem amorphen Glase erstarrt. Färbt die Flamme brennender Körper schön grün, ist erst in sehr hoher Temperatur flüchtig, im wasserhaltigen Zustande aber schon mit den Dämpfen des siedenden Wassers.

Verwendung: in der Medicin, in der Feuerwerkerei, zur Darstellung des Borax und anderer chemischer Präparate.

Vorkommen: als *Sassolin* in den Maremmen Toscanas. Gewinnung der natürlichen Borsäure aus den borsäurehaltigen Wasserdampfströmen (Fumarolen, Soffioni), die dort aus Erdspalten dringen. Sie bildet einen Bestandtheil des unter dem Namen *Tinkal* in Thibet vorkommenden Borax.

Geschichte: Die Borsäure wurde 1702 von HOMBERG dargestellt

(Sedativsalz, sal sedativum Hombergi). Ihre chemische Natur wurde 1808 von GAY-LUSSAC und THÉNARD erkannt, welche aus ihr das amorphe Bor darstellten. Das krystallisirte Bor ist 1856 von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und WÖHLER entdeckt worden.

Silicium (Kiesel): Existirt ebenfalls in zwei allotropischen Modificationen: a. *hrystallisirt* in regulären Oktaëdern oder glänzenden Krystallblättern von 2,49 spec. Gew., schwarz und stark metallisch glänzend, ähnlich dem Graphit; b. *amorphes*, glanzloses, braunes Pulver, schmilzt in hoher Temperatur.

Vorkommen: nur an Sauerstoff gebunden. Ohne Anwendung.

33. Versuch: Krystallisirtes Silicium ist selbst in Sauerstoff unverbrennlich; amorphes ist leicht entzündlich und verbrennt.

Ergebniss: Das Verbrennungsproduct des Siliciums, **Kieselsäure**, ist ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches, geschmackloses Pulver, erlangt aber nur unter gewissen Umständen eine geringe Löslichkeit und verhält sich dann deutlich wie eine Säure.

Vorkommen: in der Natur in zwei Hauptformen: a. krystallisirt: *Bergkrystall, Amethyst, Rauchtopas, Quarz (edler Quarz, gemeiner Quarz, Rosenquarz, Milchquarz, Katzenauge, Avanturin* etc.); b. amorph: *Achat, Jaspis, Chalcedon, Onyx, Karneol, Heliotrop, Chrysopras, Opal, Feuerstein.* Ferner bildet die Substanz viele Versteinerungen *(Petrefacten)* und heisst im zertrümmerten feinkörnigen Zustande *Sand.*

Verwendung: Benutzung der edleren Varietäten zu Schmucksteinen, der übrigen in der Glas- und Porzellanfabrication, und im zertrümmerten Zustande als Schleif- und Polirmittel.

Geschichte: Die Kieselsäure ist in den meisten ihrer Formen von Alters her bekannt; das amorphe Silicium entdeckte BERZELIUS 1823, das krystallisirte SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855.

Ergebniss: Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Bor und Sicilium besitzen keine metallischen Eigenschaften. Arsen hat nur in Glanz und Farbe eine entfernte Aehnlichkeit mit den Metallen. Das Antimon steht den Metallen verhältnissmässig noch am nächsten. Man bezeichnet diese Substanzen mit dem gemeinsamen Namen „Nichtmetalle" oder „Metalloide", zu welcher Gruppe selbstverständlich auch die bisher betrachteten Gase, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff gehören. Die Oxyde der Metalloide sind meist sauerschmeckend, Lackmus röthend, in Wasser mehr oder weniger leicht löslich.

§ 2. Metallische Körper und deren Oxyde.

Ueber die gewöhnlichen bekannteren Metalle vergleiche das 1. Capitel. Die bei der Erhitzung der unedlen Metalle sich bildenden sogenannten Aschen sind nach den Ergebnissen des 2. Abschnittes *Oxyde (Metalloxyde)* und werden nach den in ihnen enthaltenen Metallen genannt. Durch *„Schlämmen“* der Aschen erhält man sie in reinem Zustande. Viele Metalloxyde finden sich in der Natur als Mineralien.

a. Oxyde der schweren Metalle.*

Zinnoxyd, weiss oder gelblichweiss, beim Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und braun werdend.

Vorkommen: als *Zinnstein.*

Bleioxyd, citronen- oder röthlichgelb, beim Erhitzen vorübergehend braunroth werdend (heisst geschmolzen *Bleiglätte).*

Vorkommen: als *Glätte* und *Mennige.*

Zinkoxyd, weiss, beim Erhitzen vorübergehend citronengelb werdend.

Vorkommen: als *Rothzinkerz.*

Eisenoxyd, in compacten Massen, nach starkem Glühen stahlgrau, nach dem Zerreiben rothbraun.

Vorkommen: als *Eisenglanz, Rotheisenerz (rother Glaskopf), Nadeleisenerz, Raseneisenerz, Brauneisenerz (brauner Glaskopf).*

Kupferoxyd, schwarzes oder braunschwarzes amorphes Pulver.

Cadmiumoxyd, braungelbes bis dunkelbraunes Pulver, in hoher Temperatur schmelzend.

Wismuthoxyd, blass citronengelbes Pulver, beim Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und rothbraun werdend.

Nickeloxyd, schwarzes Pulver.

Quecksilberoxyd, im krystallinischen Zustande ziegelroth, im amorphen gelb; sehr giftig.

Ausserdem merke man noch die Oxyde folgender Metalle: Chrom, Uran, Mangan, Cobalt, sowie die Oxyde der edlen Metalle, die nicht direct (durch Verbrennen), sondern nur auf Umwegen dargestellt werden können.

* Der Unterschied zwischen schweren und leichten Metallen ist kein in der Natur begründeter. Die spec. Gewichte der Metalle bilden eine Reihe, bei der ein Sprung nicht merklich ist. Herkömmlicher Weise rechnet man zu den schweren Metallen die, deren spec. Gewicht grösser als 6 ist.

Chromoxyd, a. amorph, lebhaft oder dunkel-grün, beim Glühen vorübergehend bräunlich werdend; b. krystallisirt in Formen des hexagonalen Systemes; grünschwarz, metallisch glänzend, ein grünes Pulver gebend.

Vorkommen: als Bestandtheil im Chromeisenerz.

Uranoxyd, röthlich-gelb, amorph.

Manganoxyd, schwarz.

Vorkommen: als *Braunspath*.

Cobaltoxyd, schwarzes, amorphes Pulver.

Silberoxyd, braunes bis schwarzes Pulver, schon durch schwaches Glühen in Sauerstoff und metallisches Silber zerfallend.

Goldoxyd, braunes, amorphes Pulver, schon über 240° seinen Sauerstoff abgebend.

Platinoxyd, schwarzes Pulver, in der Hitze leicht zersetzbar.

Alle diese Oxyde sind in Wasser vollkommen unlöslich, geschmacklos und gegen Lackmus indifferent (vgl. hiermit die Oxyde der Metalloide).

b. Leichte Metalle und deren Oxyde.

Unter den bekannteren Metallen finden sich nur zwei leichte: Aluminium und Magnesium (vgl. das 1. Cap.). Ihre Oxyde sind:

Aluminiumoxyd oder **Thonerde** (**Alaunerde**), geschmacklos, amorph, nur vor dem Knallgasgebläse schmelzbar.

Vorkommen: als *Rubin* (roth) und *Sapphir* (blau); im weniger reinen Zustande als *Korund* und *Smirgel;* ferner mit anderen Oxyden verbunden als *Spinell* und mit Kieselsäure verbunden als *Thon* (Porzellanthon, Töpferthon, Lehm).

Magnesiumoxyd, Magnesia, Bittererde oder **Talkerde**, rein weiss, amorph.

Vorkommen: als *Periklas* und *Brucit* oder *Talkhydrat*.

Andere weniger bekannte leichte Metalle sind:

Kalium, silberweiss, stark glänzend, weich wie warmes Wachs, lässt sich leicht kneten. Bei 0° hart und brüchig, bei 62,5° flüssig, verdampft in der Rothglühhitze und bildet ein grünes Gas; spec. Gew. 0,865.

34. Versuch: a. In einem flachen Schälchen lässt man einige Gramm in dünne Blättchen geschnittenes Kalium längere Zeit an der Luft stehen. — b. In einem anderen Schälchen erhitzt man Kalium über der Lampe.

Beobachtung: a. Das Metall zeigt nach dem Schneiden eine glänzende Fläche, die sich sehr rasch mit den bekannten Farben und bald mit einer

weisslichen Haut überzieht. Unter Anziehung von Wasser zerfliesst letztere, und nach einiger Zeit ist das ganze Metall in eine ölige Flüssigkeit übergegangen, welche ätzend schmeckt, blaues Lackmus nicht verändert, rothes Lackmus und Curcuma bräunt. — b. Das erhitzte Kalium verbrennt mit stark leuchtender Flamme unter Entwickelung eines starken weissen Rauches und Hinterlassung eines festen weissen Productes, welches sich mit Wasser in Berührung gebracht unter lebhafter Erhitzung zu einer ätzend schmeckenden, rothes Lackmus bläuenden, Curcuma bräunenden Flüssigkeit löst.

Ergebniss. Das Kalium verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen in ein festes weisses Product:

Kaliumoxyd oder **Kali**, welches aus Kalium und Sauerstoff besteht. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich, schmeckt ätzend, ist indifferent gegen blaues Lackmus, bläut rothes Lackmus und bräunt Curcuma. Das Kali ist ein Bestandtheil vieler Gesteine, findet sich in jedem Ackerboden und ist ein unentbehrliches Nahrungsmittel für die Pflanzen. Das Kalium kann selbstverständlich in der Natur nicht im freien Zustande vorkommen.

Geschichte. Das Kalium wurde 1807 von DAVY dargestellt.

Natrium, dem Kalium ähnlich, silberweiss, spec. Gew. 0,972, Schmelzp. 95,6°.

35. Versuch: Man wiederhole die beiden letzten Versuche unter Anwendung von Natrium.

Ergebniss: Das Natrium verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen in ein festes weisses Product:

Natriumoxyd oder **Natron**, welches aus Sauerstoff und Natrium besteht. Dies ist in Wasser sehr leicht löslich, schmeckt ätzend, ist indifferent gegen blaues Lackmus, bläut rothes Lackmus und bräunt Curcuma. Das Natron findet sich nicht im Ackerboden und ist für die meisten Pflanzen (wenigstens für die Landpflanzen) nicht nur entbehrlich, sondern selbst nachtheilig. Das Natrium kann in der Natur nicht im freien Zustande vorkommen. Es bildet aber einen Bestandtheil verschiedener Mineralien (Kochsalz, Glaubersalz, Soda).

Geschichte: Das Natrium wurde im Jahre 1807 von DAVY entdeckt.

Calcium, gelblich, stark glänzend, sehr dehnbar; spec. Gew. 1,55; in Rothglühhitze schmelzend und mit intensivem Lichte verbrennend zu:

Calciumoxyd, **Kalk** oder **Kalkerde**, diese ist weiss, erdig, selbst in höchster Temperatur unschmelzbar, erhitzt sich mit Wasser *(gelöschter*

Kalk), bildet damit einen Brei *(Kalkbrei)* und ist in vielem Wasser zu einer klaren, ätzend schmeckenden, rothes Lackmus bläuenden, Curcuma bräunenden Flüssigkeit löslich *(Kalkwasser)*.

Barium, blassgelb, schwerer als conc. Schwefelsäure. Sein Oxyd:

Baryt oder **Baryterde**, ist weiss, erdig, in gewöhnlichem Feuer unschmelzbar, löst sich in sehr viel Wasser zu einer klaren, ätzend schmeckenden, rothes Lackmus bläuenden, Curcuma bräunenden Flüssigkeit *(Barytwasser)* auf. Sehr giftig.

Strontium, blassgelb, spec. Gew. 2,45. Sein Oxyd:

Strontian oder **Strontianerde**, ist dem Baryt in jeder Beziehung sehr ähnlich, löst sich in viel Wasser zu einer ätzend schmeckenden, blaues Lackmus röthenden, Curcuma bräunenden Flüssigkeit auf *(Strontianwasser)*. Die drei letzteren Metalle kommen nicht in freiem Zustande vor. Ihre Oxyde bilden einen Bestandtheil verschiedener Mineralien: Kalk im *Kalkstein, Marmor, Gyps* etc.; Baryt im *Schwerspath* und *Witherit;* Strontian im *Strontianit.*

Geschichte: Calcium, Barium und Strontium wurden 1808 von DAVY entdeckt.

Ergebniss: Die leichten Metalle: Kalium, Natrium, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium und Aluminium, stehen in Bezug auf Glanz und Farbe den schweren nahe, zeigen aber grosse Unterschiede im specifischen Gewicht, in Härte, Festigkeit, Elasticität und Schmelzbarkeit. Ihre Oxyde sind feste, weisse, pulverförmige Körper; Thonerde und Magnesia im Wasser unlöslich, Kalk, Baryt und Strontian schwer löslich, Kali und Natron leicht löslich, sogar zerfliesslich. Diese Lösungen bläuen Lackmus, bräunen Curcuma und schmecken ätzend.

Erklärung: Kali und Natron, sowie Kalk, Baryt und Strontian führen den gemeinschaftlichen Namen *Alkalien*, die drei letzteren *erdige Alkalien* oder *alkalische Erden*. Dem entsprechend heissen Kalium und Natrium: *Alkalimetalle*, Kalk, Baryt und Strontian *Alkali-Erdmetalle*. Thonerde gehört zu den *eigentlichen Erden*, und ihr Metall Aluminium zu den *Erdmetallen*.

Die Lösungen der eigentlichen Alkalien heissen *Laugen* (Kali- und Natronlauge), die der erdigen Alkalien *Wässer* (Kalk-, Baryt- und Strontianwasser). Wegen ihrer ätzenden Eigenschaften nennt man diese Oxyde auch *ätzende*: Aetzkali, Aetznatron, Aetzkalk, Aetzbaryt, Aetzstrontian.

Hauptergebniss: Alle Metalle und ausserdem eine gewisse Anzahl von Metalloiden verbinden sich unter ge-

eigneten Umständen (einige bei gewöhnlicher Temperatur, andere beim Erhitzen, noch andere nur auf Umwegen) mit Sauerstoff zu Oxyden. Die Oxyde der Metalle sind fest und entweder unlöslich und indifferent oder löslich, ätzend, Lackmus bläuend und Curcuma bräunend; die Oxyde der Metalloide sind fest, flüssig oder gasförmig und meist löslich, sauer, Lackmus röthend (Ausnahmen!).

Die Oxyde sind keine einfachen Körper, sie bestehen aus zwei verschiedenartigen Bestandtheilen, von denen der eine immer Sauerstoff ist; sie besitzen ganz andere Eigenschaften als jeder ihrer Bestandtheile. Man kann den Bestandtheil der Oxyde, welcher sich mit dem Sauerstoff verbunden hat, das „Radical“ der Oxyde nennen:

Radicale:				Oxyde:
Zinn	+	Sauerstoff	=	Zinnoxyd
Blei	+	Sauerstoff	=	Bleioxyd
Zink	+	Sauerstoff	=	Zinkoxyd
Eisen	+	Sauerstoff	=	Eisenoxyd
Kupfer	+	Sauerstoff	=	Kupferoxyd
Cadmium	+	Sauerstoff	=	Cadmiumoxyd
Wismuth	+	Sauerstoff	=	Wismuthoxyd
Nickel	+	Sauerstoff	=	Nickeloxyd
Quecksilber	+	Sauerstoff	=	Quecksilberoxyd
Chrom	+	Sauerstoff	=	Chromoxyd
Uran	+	Sauerstoff	=	Uranoxyd
Mangan	+	Sauerstoff	=	Manganoxyd
Cobalt	+	Sauerstoff	=	Cobaltoxyd
Silber	+	Sauerstoff	=	Silberoxyd
Gold	+	Sauerstoff	=	Goldoxyd
Platin	+	Sauerstoff	=	Platinoxyd
Aluminium	+	Sauerstoff	=	Thonerde
Magnesium	+	Sauerstoff	=	Magnesia
Kalium	+	Sauerstoff	=	Kali
Natrium	+	Sauerstoff	=	Natron
Calcium	+	Sauerstoff	=	Kalk
Barium	+	Sauerstoff	=	Baryt
Strontium	+	Sauerstoff	=	Strontian
Wasserstoff	+	Sauerstoff	=	Wasser
Kohlenstoff	+	Sauerstoff	=	Kohlensäure
Schwefel	+	Sauerstoff	=	schweflige Säure

Radicale:				Oxyde:
Phosphor	+	Sauerstoff	=	Phosphorsäure
Arsen	+	Sauerstoff	=	arsenige Säure
Antimon	+	Sauerstoff	=	antimonige Säure
Bor	+	Sauerstoff	=	Borsäure
Silicium	+	Sauerstoff	=	Kieselsäure

Auch die Verbrennung der organischen Körper ist ein Oxydationsprocess, wodurch Oxyde entstehen. Wegen der zusammengesetzten Natur der organischen Körper treten hierbei verschiedene Oxydationsproducte auf, unter denen sich immer Kohlensäure findet.

Zusammenstellung der Oxyde nach ihrem Verhalten.

Säuren, löslich, sauer, Lackmus röthend (oder sehr schwer löslich, Lackmus schwach röthend.)	**Indifferent** gegen Geschmack und Pflanzenfarbstoffe, unlöslich.	**Alkalien,** löslich, ätzend, Lackmus bläuend, Curcuma bräunend.
Kohlensäure	Zinn- und Bleioxyd	Kali
Schweflige Säure	Zinkoxyd	Natron
Phosphorsäure	Eisenoxyd	Kalk
Arsenige Säure	Kupferoxyd	Baryt
Antimonige Säure	Cadmiumoxyd	Strontian
Borsäure	Wismuthoxyd	
Kieselsäure	Nickel- und Cobaltoxyd	
	Aluminiumoxyd	
	Magnesiumoxyd	
	Chromoxyd	
	Uranoxyd	
	Manganoxyd	
	Quecksilberoxyd	
	Silber-, Gold- u. Platinoxyd	

Das Wasser ist indifferent, weder sauer noch alkalisch.

§ 3. Repetition.

80. Erkläre den Ausdruck: allotropische Modificationen. 81. In wieviel allotropischen Modificationen kommt der Kohlenstoff vor? 82. Wie unterscheiden sich dieselben? 83. Wie stellt man den gewöhn-

lichen (oder organischen) Kohlenstoff dar? 84. Warum muss man beim Erhitzen organischer Substanzen, um Kohlenstoff daraus darzustellen, den Luftzutritt verhindern? 85. Wie verhält sich Kohlenstoff in der Glühhitze unter Luftabschluss? 86. Was beobachtet man zuerst beim Erhitzen organischer Stoffe oder natürlich vorkommender Kohlen (Steinkohle, Braunkohle) in bedeckten Gefässen? 87. Können die hierbei sich entwickelnden Gase schon vorher mit den Eigenschaften, mit welchen sie hier auftreten, in den organischen Stoffen enthalten gewesen sein? 88. Die organischen Stoffe müssen ausser Kohlenstoff noch andere davon verschiedene Bestandtheile enthalten; weshalb? Nenne verschiedene aus organischen Stoffen dargestellte Kohlenarten.

89. Beschreibe den organischen Kohlenstoff; 90. die beiden anderen Modificationen, Graphit und Diamant. 91. Welche äusseren Unterschiede zeigen die verschiedenen organischen Kohlen? 92. Durch welche Eigenschaft zeichnet sich Thierkohle (Knochenkohle), durch welche poröse Holzkohle besonders aus?

93. Wie entsteht Kohlensäure? 94. Woraus besteht sie? 95. Durch welche Versuche wird die Zusammensetzung der Kohlensäure mit Bestimmtheit bewiesen? 96. Wo befindet sich nach der Verbrennung des Kohlenstoffs an freier Luft das Verbrennungsproduct desselben?

97. Welche Eigenschaften hat die Kohlensäure mit der atmosphärischen Luft gemein, durch welche unterscheidet sie sich von derselben? 98. Warum enthält die atmosphärische Luft immer Kohlensäure? 99. Seit wann kennt man die Kohlensäure, welche Namen hatte sie früher, wann erhielt sie ihren jetzigen Namen?

100. Wie entsteht und was ist schweflige Säure? 101. Welche Eigenschaften hat sie mit der atmosphärischen Luft gemein und durch welche unterscheidet sie sich von derselben? 102. Welche Eigenschaften hat sie mit der Kohlensäure gemein und wodurch unterscheidet sie sich von derselben? 103. Welche charakteristische Eigenschaft ist ihr eigenthümlich? 104. Seit wann ist sie bekannt? 105. Wofür hielt man sie früher? 106. Seit wann ist ihre chemische Natur festgestellt?

107. Beschreibe den Phosphor in seinen allotropischen Modificationen. 108. Wann und durch wen wurde jede derselben entdeckt? 109. Wie verhält sich Phosphor gegen die Lösungsmittel: Wasser, Alkohol, ätherische Oele, fette Oele und Schwefelwasserstoff? 110. Aus welchen Materialien kann Phosphor dargestellt werden?

111. Wie entsteht und was ist Phosphorsäure? 112. Beschreibe dieselbe und ihr Vorkommen in der Natur. 113. Welche Wichtigkeit

besitzt sie für die organischen Wesen? 114. Wie gelangt sie in den Körper der Pflanzen und der Thiere? 115. Wie verhält sie sich zu Wasser?

116. Beschreibe das Arsen, sein Vorkommen in der Natur und sein Verhalten beim Erhitzen sowohl unter Luftabschluss als auch unter Luftzutritt. 117. Woraus besteht arsenige Säure? Vergleiche dieselbe mit der Phosphorsäure in Bezug auf ihr Verhalten gegen die organischen Wesen. 119. In welchen Modificationen kommt die arsenige Säure vor? 120. Wozu wird sie benutzt? 121. Wie wird sie gewonnen?

122. Beschreibe das Antimon, sein Vorkommen, seine Benutzung, sein Verhalten beim Erhitzen. 123. Vergleiche die antimonige Säure mit der Arsensäure und der Phosphorsäure. 124. Seit wann ist das Antimon bekannt?

125. Beschreibe das Bor in seinen beiden Modificationen. 126. Was ist Borsäure? 127. Wie kommt sie in der Natur vor? 128. Wie wird sie gewonnen und wozu benutzt? 129. Seit wann ist sie bekannt? 130. Wann und durch wen sind die beiden Modificationen des Bors entdeckt?

131. Beschreibe das Silicium in seinen beiden Modificationen. 132. Was ist Kieselsäure? 133. In welchen Formen kommt sie im Mineralreich vor und wozu dienen dieselben? 134. Seit wann ist sie bekannt? 135. Wann und durch wen wurden die beiden Modificationen des Siliciums entdeckt?

136. Zähle die bisher besprochenen Metalloide auf. 137. Vergleiche dieselben untereinander und mit den Metallen. 138. Benenne die Oxyde der Metalle und vergleiche sie untereinander. 139. Ordne dieselben: a) nach ihrem Aggregatzustande, b) nach ihrer Löslichkeit, c) nach ihrem Verhalten zu Lackmus, d) nach ihrem Geschmack.

140. Benenne die Oxyde der Metalle. 141. Vergleiche sie untereinander sowie mit den Metalloidoxyden. 142. Welche Metalle rechnet man zu den schweren, welche zu den leichten? 143. Nenne die gemeinsamen Eigenschaften der Schwermetall-Oxyde. 144. Ordne dieselben nach der Farbe. 145. Welche Metalloxyde können durch directes Verbrennen von schweren Metallen dargestellt werden, welche nicht? 146. Welche finden sich in der Natur als Mineralien?

147. Benenne die leichten Metalle. 148. Ordne dieselben? a) nach ihrem spec. Gewicht, b) nach ihrer Farbe, c) nach ihrem Verhalten an der Luft. 149. Welche finden im metallischen Zustande Verwendung und wozu? 150. Wann und durch wen wurde jedes einzelne entdeckt?

151. Welche Leichtmetall-Oxyde stehen den Schwermetall-Oxyden nahe und in welcher Beziehung? 152. Welche Leichtmetall-Oxyde unterscheiden sich in auffallender Weise sowohl von den Schwermetall Oxyden als auch von den Metalloidoxyden?

153. Was sind Alkalien und alkalische Erden? 154. Wie nennt man die Lösungen beider?

155. In welche drei Gruppen lassen sich die bisher betrachteten Oxyde ordnen und durch welche Eigenschaften sind dieselben charakterisirt?

VIERTES CAPITEL.

Einleitung.

Oxydation oder Verbrennung ist ein ganz allgemeiner Vorgang in der Natur. Alle brennbaren Körper (Metalle, Metalloide, organische Stoffe) sind dem Angriff des Sauerstoffes beständig ausgesetzt. Sie verbinden sich mit ihm mit mehr oder weniger Energie. Rasch erfolgt die Verbindung, wenn man die brennbaren Substanzen zuvor erhitzt. Doch auch ohne dies vollzieht sich der Angriff des Sauerstoffes, allerdings in den meisten Fällen ziemlich langsam (langsame Verbrennung). Selbst bei beschränktem Luftzutritt geht der Oxydationsprocess von Statten, in diesem Falle jedoch meist unvollständig (unvollkommene Verbrennung). In allen Fällen findet bei der Verbrennung Wärmeentwicklung statt, jedoch ist dieselbe in der Regel nur bei der raschen Verbrennung von einer Temperaturerhöhung begleitet, während eine solche bei der langsamen Erhitzung nur in einigen Ausnahmefällen (s. u.) eintritt.

§ 1. Langsame Verbrennung; unvollkommene Verbrennung.

Die unedlen Metalle oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur oberflächlich (Eisen rostet; Zinn, Blei etc. verlieren bald ihren Glanz; Kalium, Natrium, Calcium, Barium und Strontium bedecken sich fast momentan mit einer Oxydschicht und werden dabei heiss). Von den Metalloiden unterliegen besonders Phosphor und Kohlenstoff der langsamen Verbrennung. Ersterer raucht lebhaft an der Luft und erhitzt sich dabei leicht bis zur Entzündung.

36. Versuch: Man bringe in eine an der einen Seite geschlossene, mit Luft gefüllte Glasröhre ein Stück Phosphor und sperre dieselbe in senkrechter Stellung unten durch Wasser, welches mit Lackmus blau gefärbt ist, ab (Fig. 21).

Beobachtung: Um den Phosphor bildet sich sogleich Rauch (Oxydationsproduct), welcher herabsinkt und sich im Wasser löst. Allmälig steigt Wasser in der Röhre empor. Nach einiger Zeit hört das Rauchen auf. Das Wasser ist

dann etwa bis zu $^1/_5$ in der Röhre emporgestiegen und roth gefärbt. Verschliesst man jetzt die Röhre mit dem Finger, kehrt sie um und taucht einen brennenden Spahn hinein, so verlischt derselbe sogleich.

Ergebniss. Der Phosphor hat langsame Verbrennung erlitten und dabei den Sauerstoff absorbirt. Das rückbleibende Gas ist Stickstoff. Die

Atmosphärische Luft besteht dem Volumen nach aus etwa $^1/_5$ Sauerstoff und aus $^4/_5$ Stickstoff (genau 20,9 Sauerstoff und 79,1 Stickstoff oder dem Gewichte nach 23,2 Sauerstoff und 76,8 Stickstoff). Beide Gase sind nur mit einander gemischt, nicht verbunden, befinden sich also beide in freiem Zustande.

Kohlenstoff absorbirt schon bei gewöhnlicher Luft oberflächlich Sauerstoff und giebt damit eine langsame Entwickelung von Kohlensäure. Besonders kräftig wirkt frisch ausgeglühte poröse Kohle. Hier kann die Erhitzung so hoch steigen, dass Entzündung eintritt (verkohltes Heu mit Luft in Berührung gebracht kann unter geeigneten Umständen nach einiger Zeit Feuer fangen. Selbstentzündung feucht eingefahrenen Heues). Die Bildung von „faulem Holze“ ist ein langsamer Verbrennungsprocess, ebenso die „Verwesung“ todter organischer Wesen. Alles Organische ist der langsamen Verbrennung und Verwesung ausgesetzt. (Beschleunigung dieser Vorgänge durch Mitwirkung niederer Organismen oder sogenannter Pilze, Wärme und Feuchtigkeit.) Einen absoluten Schutz hiergegen giebt es nicht. Verlangsamt werden diese Vorgänge durch völlige Austrocknung, Ueberziehen mit einer widerstandsfähigen Decke (Lackiren und Poliren), sehr niedrige Temperatur und Anwendung fäulnisswidriger sogenannter antiseptischer Mittel (Aether, Carbolsäure etc.) oder Aufbewahren in Gasen, die keinen freien Sauerstoff enthalten (Kohlensäure, schweflige Säure etc.). Endlich ist auch der Athmungsprocess des Menschen und der Thiere eine langsame Oxydation und die Ursache der thierischen Wärme. Die Thiere athmen Sauerstoff ein, und bilden durch Uebertragung desselben auf die verbrennliche Körpersubstanz aus dem darin enthaltenen Kohlenstoff Kohlensäure, welche durch die Lungen abgeschieden und wieder ausgeathmet wird (Beweis durch Ausathmung von Luft in Kalkwasser). Durch rasche und langsame Verbrennung, Athmung und Verwesung werden alle organischen Substanzen mit der Zeit vernichtet und der Kohlenstoff derselben in Kohlensäure

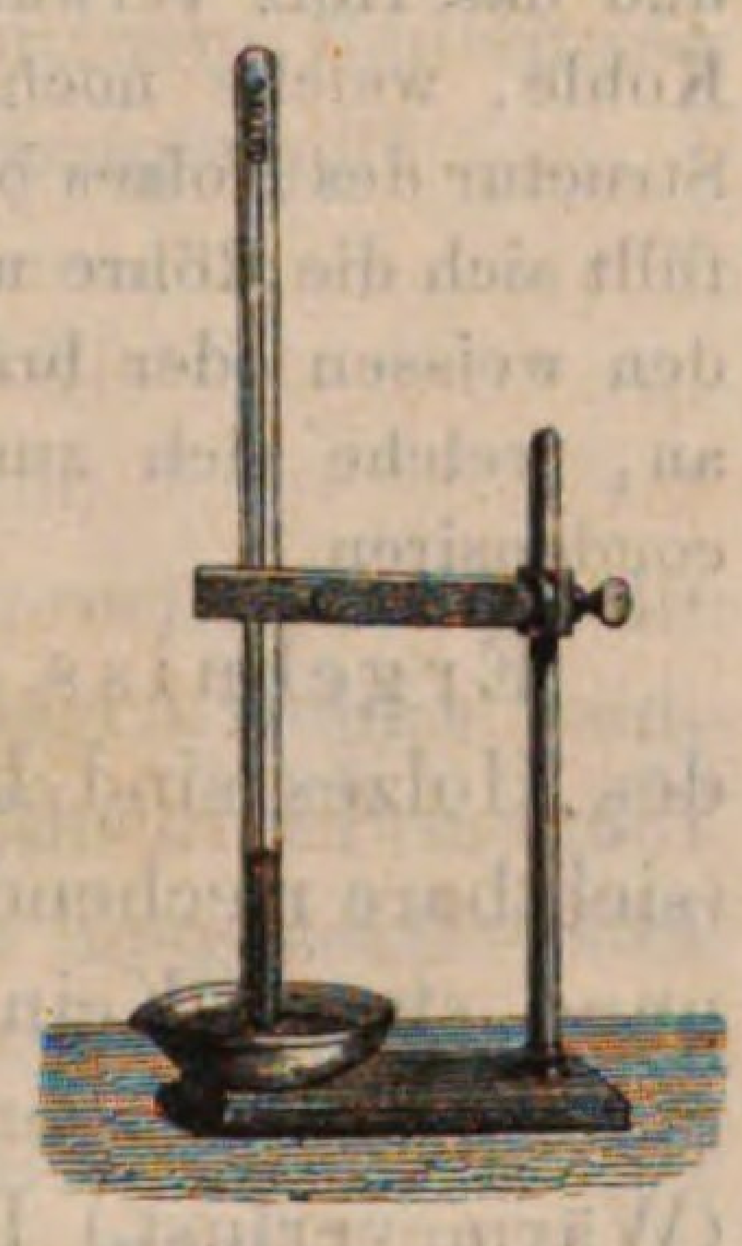


Fig. 21. Langsame Verbrennung von Phosphor.

übergeführt, welche sich in der Luft vertheilt. Die Luft enthält im Freien ungefähr 3 bis 4 Zehntausendstel Kohlensäure. In geschlossenen Räumen, in denen Menschen athmen und Flammen brennen, kann der Kohlensäuregehalt viel höher steigen. Die Strömungen in der Atmosphäre (Winde) stellen überall das Gleichgewicht bald wieder her, so dass die Luft im Freien an allen Orten die gleiche Zusammensetzung hat. Der Kohlensäuregehalt der Luft müsste mit der Zeit immer zu- und der Sauerstoffgehalt abnehmen, wenn nicht umgekehrt die Pflanzen Kohlensäure einathmeten und dafür Sauerstoff an die Luft zurückgäben. Sie behalten den Kohlenstoff, nehmen denselben auf (assimiliren ihn) und bilden daraus, indem sie wachsen, ihre Substanz.

Die unvollkommene Verbrennung, d. h. die Verbrennung unter beschränktem Luftzutritt giebt andere Producte.

37. Versuch: Man entzünde einen langen Holzspahn und schiebe denselben allmälig in eine einerseits offene Glasröhre hinein (Fig. 22).

Beobachtung: Die Flamme des Spahnes verlischt innerhalb der Röhre und das Holz verwandelt sich dabei in Kohle, welche noch einigermassen die Structur des Holzes besitzt. Gleichzeitig füllt sich die Röhre mit rauchig riechenden weissen oder bräunlichen Dämpfen an, welche sich zum Theil im Glase condensiren.

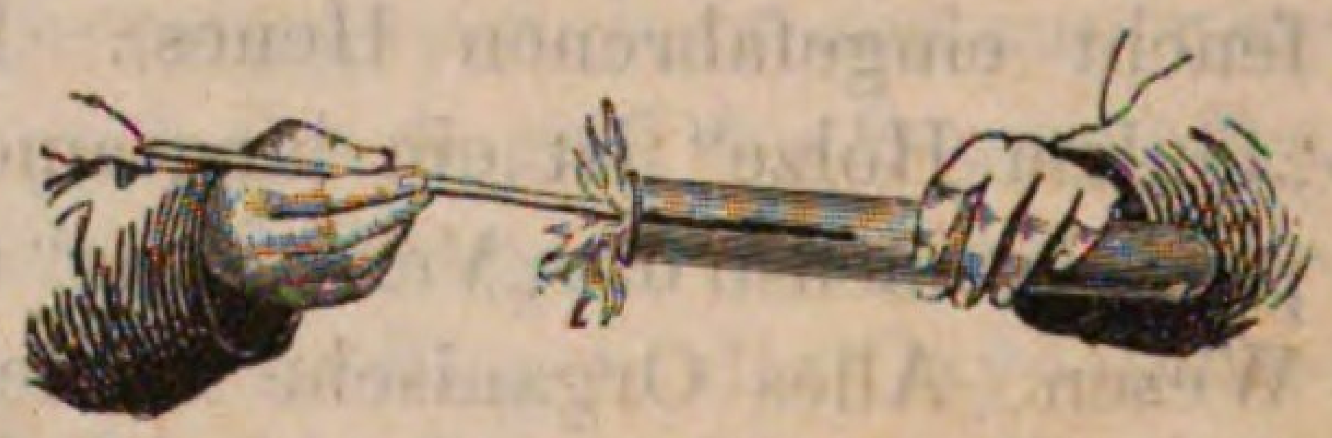


Fig. 22. Unvollkommene Verbrennung v. Holz.

Ergebniss. Die Producte der unvollkommenen Verbrennung des Holzes sind keine unsichtbaren Gase mehr; überall, wo Rauch (sichtbare riechende Dämpfe) auftritt, findet unvollkommene Verbrennung statt. Kein Schornstein würde rauchen, wenn alles Brennmaterial bei genügendem Luftzutritt verbrannt werden könnte. (Wärmeverlust.) Bei der Darstellung der Holzkohle in Kohlenmeilern beschränkt man den Luftzutritt so, dass das Holz nur unvollkommen, unter Hinterlassung von Kohle, verbrennt.

§ 2. Stellung und Aufgabe der Chemie. Chemische Reactionen. Elemente.

Die Chemie ist ein Zweig der beobachtenden Naturwissenschaften (Naturlehre), welche das Verhalten der Naturkörper, also deren Veränderungen unter verschiedenen Umständen studiren und zugleich die Ursache der Naturerscheinungen erforschen. (Andere Zweige der beobachtenden Naturwissenschaften: Physik, Physiologie und Astronomie.) Die Chemie speciell hat es nur mit den substantiellen Veränderungen der Naturkörper zu thun. Diese erfolgen entweder

a) durch *chemische Verbindung* oder *Synthese* (Vereinigung zweier oder mehrerer Substanzen zu einer neuen) oder b) durch *chemische Zersetzung* oder *Analyse* (Trennung zweier oder mehrerer mit einander verbundener Substanzen). Das Product einer chemischen Verbindung ist ein *zusammengesetzter Körper;* die Substanzen, aus denen er besteht, heissen seine *Bestandtheile. Binäre* Verbindungen bestehen aus zwei, *ternäre* aus drei, *quaternäre* aus vier Bestandtheilen. *Chemischer Process* oder *chemische Reaction* ist die allgemeine Bezeichnung für chemische Vorgänge aller Art. Körper, die auf einander chemisch einwirken *(reagiren)* heissen *Agentien* oder *Reagentien.* Auf dem Wege der Analyse gelangt man zu einfacheren Stoffen; Stoffe, die sich nicht mehr chemisch zerlegen lassen, heissen Urstoffe oder Elemente. Die Metalle und die vorher betrachteten Metalloide sind Elemente (dagegen sämmtliche organischen Stoffe, von denen früher öfter die Rede war, zusammengesetzte Körper). Die Zahl der zusammengesetzten Körper ist sehr gross, die der Elemente verhältnissmässig gering. Man kennt bis jetzt 63 Elemente, von denen aber mehr als die Hälfte eine nur untergeordnete Bedeutung hat. In umstehender Tabelle sind dieselben zusammengestellt.

§ 3. Repetition.

156. Durch welche äusseren Erscheinungen unterscheidet sich die langsame Verbrennung von der unvollkommenen, durch welche beide von der raschen? 157. Worin besteht das Gleichartige aller drei Processe? 158. Was ist Verwesung und welche Stoffe sind ihr ausgesetzt? 159. Welches ist der chemische Vorgang bei der Athmung der Menschen und Thiere? 160. Welches ist das allgemeine Resultat der Athmung und Verwesung? 161. Welche Umstände begünstigen die Verwesung? 162. Durch welche Mittel lässt sich dieselbe aufhalten oder verlangsamen? 163. Unter welchen Umständen kann Selbstentzündung organischer Stoffe eintreten? 164. Aus welchen Hauptbestandtheilen besteht die atmosphärische Luft? 165. In welchem Zustande befinden sich dieselben und in welchem Verhältniss sind beide miteinander gemischt (nach Volumen und Gewicht)? 166. Wieviel Kohlensäure ist durchschnittlich in der atmosphärischen Luft enthalten? 167. Wie geht es zu, dass trotz Athmung, Verwesung und Verbrennung organischer Stoffe der Kohlensäuregehalt der Luft nicht steigt und der Sauerstoffgehalt nicht abnimmt?

168. Zu welchem Zweige der Naturwissenschaften gehört die Chemie? 169. Worin besteht ihre Aufgabe? 170. Erkläre die Aus-

drücke: Chemische Verbindung, chemische Zersetzung, chemischer Process, Elemente. 170. Wieviel Elemente sind bis jetzt bekannt? 171. Unter welche Hauptrubriken lassen sich die Elemente bringen? 172. Ordne dieselben in Gruppen unter Angabe der fremden Namen und der dafür gebräuchlichen Zeichen. 173. Ordne die bis jetzt besprochenen Elemente nach den Aggregatzuständen. 174. Ordne sie nach dem spec. Gew.

Tabelle der chemischen Elemente.

A. Metalloide.	B. Leichte Metalle.	C. Schwere Metalle.
I. Sauerstoffgruppe.	**VI. Kaliumgruppe [Alkalimetalle].**	**X. Eisengruppe.**
Sauerstoff (*Oxygenium*), O.	**Kalium** (*Kalium*), K.	Chrom (*Chromium*), Cr.
Schwefel (*Sulphur*), S.	**Natrium** (*Natrium*), Na.	**Eisen** (*Ferrum*), Fe.
Selen (*Selenium*), Se.	Lithium (*Lithium*), Li.	**Zink** (*Zincum*), Zn.
Tellur (*Tellurium*), Te.	Caesium (*Caesium*), Cs.	**Mangan** (*Manganum*), Mn.
	Rubidium (*Rubidium*), Rb.	**Kobalt** (*Cobaltum*), Co.
	Thallium (*Thallium*), Tl.	**Nickel** (*Nicolum*), Ni.
		Uran (*Uranium*), U.
		Indium (*Indium*), In.
II. Gruppe der Salzbilder oder Halogene.	**VII. Calciumgruppe [Alkali-Erd-Metalle].**	**XI. Zinngruppe.**
Chlor (*Chlorum*), Cl.	**Calcium** (*Calcium*), Ca.	**Zinn** (*Stannum*), Sn.
Brom (*Bromum*), Br.	**Barium** (*Barium*), Ba.	**Gold** (*Aurum*), Au.
Jod (*Jodum*), J.	**Strontium** (*Strontium*), Sr.	**Platin** (*Platina*), Pt.
Fluor (*Fluorum*), Fl.		Palladium (*Palladium*), Pd.
III. Stickstoff- oder Phosphorgruppe.	**VIII. Magnesiumgruppe.**	Iridium (*Iridium*), Ir.
Stickstoff (*Nitrogenium*), N.	**Magnesium** (*Magnesium*), Mg.	Ruthenium (*Ruthenium*), Ru.
Phosphor (*Phosphorus*), P.		Osmium (*Osmium*), Os.
Arsen (*Arsenicum*), As.		Rhodium (*Rhodium*), Rh.
Antimon (*Stibium*), Sb.		
IV. Kohlenstoffgruppe.	**IX. Aluminiumgruppe [Erdmetalle].**	**XII. Bleigruppe.**
Kohlenstoff (*Carbonium*), C.	**Aluminium** (*Aluminium*), Al.	**Blei** (*Plumbum*), Pb.
Bor (*Borum*), B.	Beryllium (*Beryllium*), Be.	**Quecksilber** (*Hydrargyrum*), Hg.
Kiesel (*Silicium*), Si.	Cer (*Cerium*), Ce.	**Silber** (*Argentum*), Ag.
V. Wasserstoffgruppe.	Lanthan (*Lanthanum*), La.	**Kupfer** (*Cuprum*), Cu.
Wasserstoff (*Hydrogenium*), H.	Didym (*Didymium*), Di.	**Wismuth** (*Bismuthum*), Bi.
	Yttrium (*Yttrium*), Y.	**Cadmium** (*Cadmium*), Cd.
	Erbium (*Erbium*), E.	Molybdän (*Molybdaenum*), Mo.
	Zirkon (*Zirconium*), Z.	Wolfram (*Wolframium*), Wo.
	Thorium (*Thorium*), Th.	Vanad (*Vanadium*), Va.
		Niob (*Niobum*), Nb.
		Tantal (*Tantalium*), Ta.
		Titan (*Titanum*), Ti.

Zweiter Abschnitt.

Darstellung anderer binärer Verbindungen. Reductionen.

Einleitung.

Unter den binären Verbindungen sind ausser den Oxyden nur noch die Sulphide (Verbindungen des Schwefels) und die Chloride (Verbindungen des Chlors) von allgemeiner Bedeutung. Letzteren schliessen sich als minder wichtig die Bromide, Jodide und Fluoride (Verbindungen des Broms, Jods und Fluors) an. Sie lassen sich wie die Oxyde durch Synthese, d. h. durch directe Verbindung der betreffenden Elemente mit Metallen und Metalloiden darstellen. Diese Processe sind in chemischer Hinsicht dem Verbrennungsprocesse analog und haben auch in ihrem äusserlichen Verlaufe grosse Aehnlichkeit mit demselben.

ERSTES CAPITEL.

Sulphide und Chloride.

§ 1. Eigenschaften und Verbindungen des Schwefels.

Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, gelb, kommt als *Stangenschwefel* und als *Schwefelblumen* vor. Ersterer bildet dicke, leicht zerbrechliche, im Innern krystallinische Massen, die in der warmen Hand knistern; letztere sind ein feines, citronengelbes Pulver. Stangenschwefel ist leicht zerreiblich, wird beim Reiben elektrisch, schmilzt bei 111,5⁰ zu einer honiggelben dünnen Flüssigkeit, wird bei stärkerem Erhitzen rothbraun und dick (250—260⁰), später wieder dünnflüssig und siedet bei 420⁰, wobei er sich in schwach gelblich

gefärbte Dämpfe verwandelt. Geschmolzener, in einem bedeckten Gefässe langsam abgekühlter Schwefel erstarrt zu nadelförmigen Krystallen (Fig. 23). Er löst sich in Schwefelkohlenstoff und scheidet sich daraus in rhomben-oktaëdrischen Krystallen ab (Fig. 24). Geschmolzen, bis nahe zum Sieden erhitzt und dann rasch abgekühlt, bildet er eine weiche zähe elastische braune Masse *(amorpher Schwefel)*. Er existirt also in drei allotropischen Modificationen: a. krystallisirt in Rhombenoktaëdern, aus der Schwefelkohlenstofflösung, *Alpha-Schwefel*, spec. Gew. 2,07; b. krystallisirt in schiefen, rhombischen nadelförmigen Prismen, durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Schwefels, *Beta-Schwefel*, spec. Gew. 1,96; c. unkrystallinisch, durch rasche Abkühlung des stark erhitzten Schwefels, *Gamma-Schwefel*, spec. Gew. 1,91. Die beiden letzten Modificationen gehen nach kürzerer Zeit von selbst in die erste über. Aus einer Retorte lässt er sich destilliren, und durch Einleiten der Dämpfe in einen grösseren Raum sublimirt er zu Schwefelblumen.

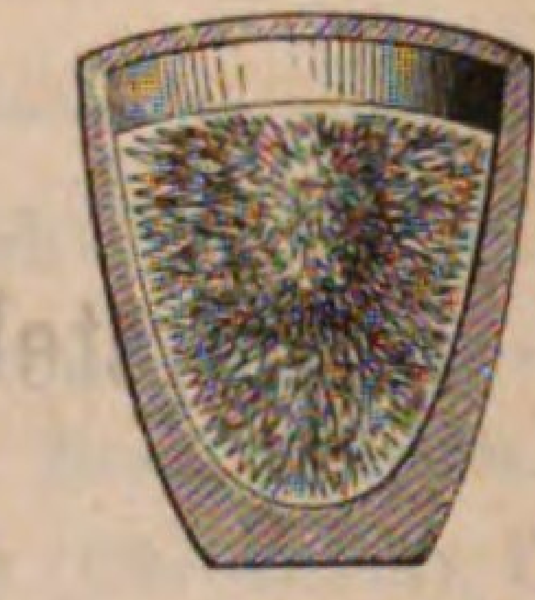


Fig. 23. Krystalle v. geschmolzenem u. wieder erstarrtem β-Schwefel.

Vorkommen: im gediegenen Zustande, namentlich in vulcanischen Gegenden, Sicilien bei Girgenti, Unteritalien bei Reggio Plino, Polen bei Charkow und Swoszowice, Hannover bei Lüneburg, bei Aachen, bei Marienbad, in Aragonien etc.

Geschichte: Der Schwefel ist seit dem Alterthum bekannt.

Schwefelkupfer entsteht durch Erhitzung von Kupferspähnen in Schwefeldampf unter lebhaftem Erglühen des Metalles und theilweiser Schmelzung des entstandenen Sulphides. Letzteres bildet eine blätterige, harte, in Wasser unlösliche Masse.

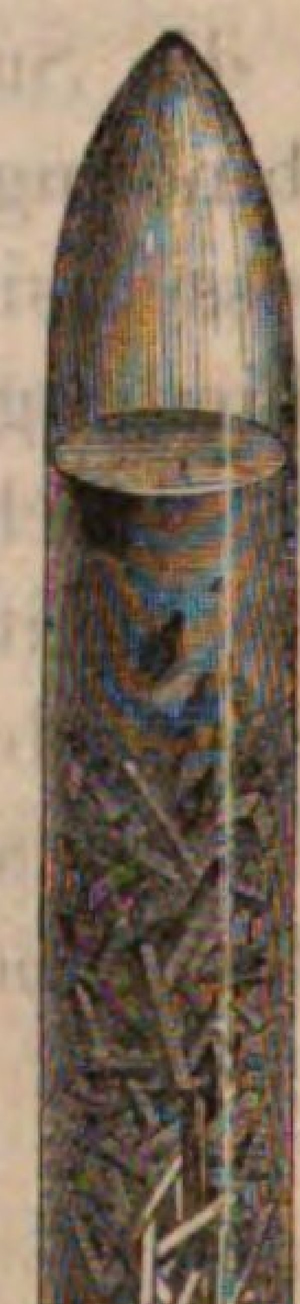


Fig. 24. Krystalle v. gelöstem und wieder abgeschiedenem α-Schwefel.

Vorkommen: in der Natur als *Kupferglanz*, *Kupferindig* und *Kupferkies*.

Schwefelzinn entsteht durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel unter Erglühen. Schwärzliche, im Innern glänzend krystallinische Masse, in Wasser unlöslich.

Vorkommen: als *Zinnkies*.

Schwefelblei entsteht wie das vorige und bildet eine nicht krystallinische, mattschwarze Masse, in Wasser unlöslich.

Vorkommen: als *Bleiglanz*.

Schwefeleisen entsteht durch directe Vereinigung beider Elemente unter verschiedenen Umständen: a) durch Berührung von weissglühendem Schmiedeeisen mit Stangenschwefel, b) durch Erhitzen von Eisenfeile mit Schwefelblumen in einem bedeckten Tiegel, c) durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von Eisenfeile, Schwefelblumen und Wasser, d) durch Eintauchen eines weissglühenden Eisendrahtes in Schwefeldampf. Schwarz, in Wasser unlöslich.

Vorkommen: als *Schwefelkies* und *Markasit (Strahlkies, Wasserkies, Speerkies, Kammkies, Leberkies).*

Schwefelzink lässt sich nur schwierig durch directe Verbindung beider Elemente erzeugen; weiss, unlöslich.

Vorkommen: als *Zinkblende.*

Schwefelcadmium. Auch Cadmium vereinigt sich durch Erhitzen mit Schwefel nur schwierig und unvollkommen. Lebhaft citronen- bis pomeranzengelbes Pulver, beim Erhitzen vorübergehend erst bräunlich, dann roth werdend.

Vorkommen: als *Greenokit.*

Schwefelaluminium entsteht durch Berührung von Schwefel mit rothglühendem Aluminium. Schwarz, halb metallglänzend, zerreiblich zu einem schwarzen Pulver.

Schwefelmagnesium: Ein in der Luft entzündeter Magnesiumdraht brennt im Schwefeldampf unter Entstehung von Schwefelmagnesium fort. Weisslich, locker, zum Theil in kochendem Wasser löslich.

Schwefelquecksilber: Schwefel mit Quecksilber längere Zeit zusammengerieben, bildet eine schwarze pulverige Masse, welche, vorsichtig erhitzt, zu einem rothen Pulver sublimirt; unlöslich in Wasser.

Vorkommen: als *Zinnober.*

Schwefelsilber: Pulverförmiges Silber mit Schwefel erhitzt vereinigt sich zu einer bleigrauen metallglänzenden Masse, welche sich mit dem Messer schneiden lässt und hämmerbar ist. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich blankes Silber mit Schwefel oberflächlich und überzieht sich dadurch mit einer schwarzen Haut (Anlaufen silberner Geräthschaften in Luft, welche schwefelhaltige Gase enthält). Schwefelsilber ist in Wasser unlöslich.

Vorkommen: als *Silberglanz* und als Bestandtheil der *Silberblenden.*

Schwefelgold lässt sich auf keine Weise direct aus Gold und Schwefel erzeugen.

Schwefelplatin entsteht durch Erhitzen von fein vertheiltem Platin (Platinschwamm) mit Schwefel. Schwarz, in Wasser unlöslich.

Schwefelnatrium und **Schwefelkalium:** Bringt man ein in einem

Löffel bis zur Entzündung erhitztes Natrium- resp. Kaliumkügelchen in Schwefeldampf, so brennt dasselbe fort unter Verbindung der betreffenden Elemente. Beide Verbindungen sind in Wasser löslich.

Schwefelkohlenstoff entsteht, wenn man Schwefeldampf über rothglühende Kohlen leitet und das entweichende gasförmige Product abkühlt. Uebelriechende, durchsichtige, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit; spec. Gew. 1,27, Siedep. 48°; in Wasser unlöslich; ist ein vorzügliches Lösungsmittel für fette Oele, Schwefel, Phosphor, Kautschuk, Guttapercha und findet aus diesem Grunde mannigfache Verwendung (zur Extraction fetter Oele aus den Presskuchen, zur Darstellung des vulcanisirten Kautschuks). Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, auf Holz oder Papier gegossen, verdampft rasch unter Zurücklassung fein vertheilten Phosphors, welcher sich nach einiger Zeit von selbst entzündet.

Schwefelarsen: Arsen und Schwefel miteinander gemengt verbinden sich schon bei gelindem Erhitzen. Nimmt man auf 1 Th. Schwefel 2 Th. Arsen, so erhält man eine rothe Masse, bei Anwendung von $1^1/_2$ Th. Arsen aber eine gelbe Masse. Beide sind leicht flüchtig und sublimirbar, in Wasser unlöslich.

Vorkommen: als *Realgar*, *Auripigment*, *Operment* oder *Rauschgelb*.

Schwefelantimon entsteht leicht durch directe Vereinigung von Antimon und Schwefel beim Erhitzen. Grauschwarzes Pulver, in Wasser unlöslich.

Vorkommen: als *Grauspiessglaserz*.

Schwefelwasserstoff lässt sich durch directe Vereinigung der beiden Elemente nicht darstellen. Auf indirectem Wege dagegen (z. B. durch Einwirken einer Säure auf Schwefeleisen, Schwefelzink etc.) entsteht er leicht. Farbloses, sehr übel riechendes, brennbares Gas, giftig; spec. Gew. 1,199; wird bei starkem Druck (15 Atm.) und bei grosser Kälte (— 70°) flüssig. Von Wasser wird er absorbirt (*Schwefelwasserstoffwasser*) und theilt demselben seinen üblen Geruch mit; röthet blaues Lackmus; entwickelt sich in der Natur in Cloaken und Abfallstätten durch Fäulniss thierischer Substanz. Seine Darstellung und sein chemisches Verhalten werden später ausführlicher besprochen.

Hauptergebniss: Die Sulphide der schweren Metalle sind wie die Oxyde derselben feste, verschieden (weiss, grau, rothbraun, schwarz) gefärbte, in Wasser unlösliche Substanzen. Sie verhalten sich indifferent gegen Lackmus und sind geschmacklos. Die Sulphide der leichten Metalle

sind nicht völlig unlöslich, Schwefelkalium und Schwefelnatrium leicht löslich. Sie bläuen rothes Lackmus und besitzen ätzende Eigenschaften. Die Sulphide der Metalloide kommen in allen drei Aggregatzuständen vor. Schwefelwasserstoff ist in Wasser löslich und verhält sich wie eine schwache Säure.

Hiernach herrscht ein gewisser Parallelismus zwischen den Oxyden und Sulphiden. In der Natur kommen viele Sulphide vor, doch lange nicht in so grossen Mengen wie die Oxyde.

§ 2. Eigenschaften und Verbindungen des Chlors.

Chlor ist ein höchst energisch wirkender gasförmiger Körper, welcher sich in der Natur nicht in freiem Zustande vorfindet. Es lässt sich auf verschiedene Weise darstellen, z. B. durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein.



Fig. 25. Verbrennen von unechtem Blattgold.



Fig. 26. Verbrennen eines Lichtes in Chlor.



Fig. 27. Antimon in Chlor.

38. Versuch: a. In einen geräumigen Ballon bringt man gröblich gepulverten Braunstein, verschliesst denselben mittels eines doppelt durchbohrten Korkes, der ein Sicherheits- oder Trichterrohr und Gasableitungsrohr enthält, giebt Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde. Vermittelst eines langen Glasrohres leitet man das Gas in die zu füllenden Gefässe, indem man letztere aufrecht stellt und das Glasrohr bis auf den Boden führt. — b. In einen mit Chlor gefüllten Cylinder bringt man ein Stück bauschig zusammengewickelte Zinnfolie (Stanniol), in einen anderen einige Blättchen unechtes Blattgold und Blattsilber (Fig. 25) (ausgeschlagenes Messing resp. Zinn). — c. In einen dritten Cylinder taucht man ein brennendes Licht (Fig. 26). — d. in einen vierten einige Blumen, bunt bedruckte feuchte Kattunläppchen, etwas beschriebenes und bedrucktes Papier. — e. In eine

mit Chlor gefüllte Glasglocke schüttet man unter geeigneten Vorsichtsmassregeln etwas erwärmtes Antimonpulver (Fig. 27). — f. Ferner leitet man Chlor unter häufigem Schütteln in kaltes Wasser. — g. Endlich wirft man in einen mit Chlor gefüllten, gut zu verschliessenden Cylinder ein Stückchen festes Kali, giesst rasch etwas Wasser hinein, verschliesst, schüttelt den Cylinder damit, taucht ihn verkehrt in Wasser und entfernt den Stöpsel unterhalb des Wassers.

Beobachtung: a. Die Gefässe füllen sich von unten her mit Chlor, was man deutlich wahrnimmt, wenn man einen Bogen weisses Papier dahinter hält. Mit einer Glasplatte bedeckt oder einem Stöpsel verschlossen kann das Chlor lange in solchen Cylindern aufbewahrt werden — b. Stanniol erhitzt sich nach einiger Zeit und verwandelt sich unter flammendem Erglühen mit Chlor zu einer weissen festen Substanz, welche anfangs zum Theil als Rauch erscheint, zuletzt am Boden des Cylinders liegt. Unechtes Blattgold und Blattsilber verbrennen während des Fallens mit lebhafter Lichtentwicklung, jenes unter Auftreten eines weissen, dieses eines braunen Rauches, welcher sich nach einiger Zeit am Boden des Cylinders absetzt. — c. Das Licht brennt im Chlor weiter, doch mit röthlich trüber Flamme und unter Ausstossung eines schwarzen, dicken Rauches. — d. Die Farben der Blumen, der Zeugläppchen und die Schriftzüge (Tinte) verbleichen vollständig, die Druckerschwärze dagegen bleibt unverändert. — e. Das Antimon verbrennt im Fallen unter lebhaftem Glühen und Ausstossen eines weisslichen Rauches. — f. Das Wasser absorbirt beträchtliche Mengen Chlor und färbt sich damit grün. — g. Nach kurzem Schütteln verschwindet die Farbe des Chlors innerhalb des Cylinders und nach dem Oeffnen unter Wasser steigt letzteres rasch hinauf und füllt den Cylinder beinahe vollständig aus.

Ergebniss: Chlor ist ein gelblich-grünes Gas von eigenthümlichem unangenehmen Geruch, irrespirabel, verursacht schon in sehr geringen Mengen eingeathmet Husten, bewirkt in grösseren Portionen verschluckt Entzündung der Athmungsorgane, Engbrüstigkeit, Blutspeien und, im reinen Zustande eingeathmet, den Tod. Es ist schwerer als Luft, spec. Gew. 2,46; lässt sich durch Druck zu einer klaren, dunkelgrünlichgelben Flüssigkeit von 1,33 spec. Gew. verdichten. Es verbindet sich sehr energisch mit Metallen, bleicht Pflanzenfarben, Tinte etc., lässt aber Kohle (Russabscheidung aus dem brennenden Lichte, Druckerschwärze) unverändert; wird von Wasser absorbirt und ertheilt demselben seine Farbe und seinen Geruch. Mit Kali in Berührung gebracht verschwindet es anscheinend, lässt sich also auf diese Weise leicht beseitigen. — Die Verbindungen des Chlors mit den Metallen und Metalloiden heissen im Allgemeinen *Chloride.*

Geschichte: Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt und 1775 zuerst von Berthollet zum Bleichen benutzt. Scheele nannte es *dephlogistisirte Salzsäure*, Berthollet *oxygenirte Salzsäure.* Gay-Lussac und Thenard erklärten das Chlor 1809 für ein Element; Davy nannte es 1810 *Chlorine* oder Chloric-Gas (χλωρός, grüngelb), Gay-Lussac 1813 Chlor.

Chlorkupfer: a. Die Verbindungen des Chlors mit den Metallen lassen sich meist durch directe Addition gewinnen: Kupfer in Chlorgas erhitzt verbindet sich unter lebhaftem Erglühen mit letzterem und giebt eine geschmolzene, nach dem Erkalten braune Masse, welche beim Liegen an feuchter Luft grün wird, in Wasser löslich ist und Lackmus röthet.

Chlorzink: Geschmolzenes Zink verbrennt in Chlor mit hellleuchtender Flamme zu Chlorzink, welches in der Hitze geschmolzen nach dem Abkühlen eine weissliche amorphe Masse bildet. Dünne Zinkspähne verbrennen schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlor mit weissem Lichte. Das Chlorzink ist weisslich grau, halb durchsichtig, weich, schmilzt schon etwas über 100°, sublimirt in Weissglühhitze zu weissen Nadeln, zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an, zerfliesst damit, löst sich sehr leicht in Wasser und röthet Lackmus.

Chlorzinn entsteht unter flammender Verbrennung des geschmolzenen Metalles in Chlor, ist im reinen Zustande eine leicht bewegliche, farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die bei 115° siedet; zieht aus der Luft rasch Wasserdampf an und bildet damit eine krystallinische Masse, löst sich in Wasser unter starker Erhitzung zu einer klaren Flüssigkeit, welche Lackmus röthet; wurde nach seinem Entdecker LIBAVIUS *Spiritus fumans Libavii* (rauchender Geist) genannt.

Chlorblei entsteht durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Blei unter Temperaturerhöhung; sehr schwer lösliche, feste, krystallinische Masse Lackmus röthend.

Chloreisen: Eisendraht, in Chlorgas erhitzt, beginnt lebhaft zu glühen und verwandelt sich unter Auftreten einer Flamme zu Chloreisen, welches in Form stahlgrauer Krystallschüppchen sublimirt. Schon über 100° flüchtig; an der Luft rasch zu einer braungelben Masse zerfliessend, sehr leicht löslich in Wasser, Lackmus röthend.

Chloraluminium entsteht ebenfalls durch directe Vereinigung von Aluminium und Chlor unter flammender Erhitzung. Blass grünlich-gelbe oder citronengelbe, wachsglänzende Masse, an der Luft rauchend, im Wasser unter Erhitzung sehr leicht löslich, Lackmus röthend.

Chlorquecksilber: Quecksilber verbrennt in Chlor mit gelbrother Flamme zu einer schmutzig weissen, strahlig krystallinischen Substanz, welche sich sublimiren lässt. Dieselbe ist unter dem Namen *Kalomel* in der Medicin gebräuchlich; in Wasser sehr schwer löslich.

Chlorsilber: Dünn geschlagenes Silber verwandelt sich mit Chlor zu einer leicht schmelzbaren, nach dem Erstarren geschmeidigen,

biegsamen, farblosen, durchsichtigen, hornähnlichen Masse, welche sich in hoher Temperatur verflüchtigt und in Wasser vollständig unlöslich ist.

Chlormagnesium: An der Luft entzündetes Magnesium brennt in Chlorgas weiter unter Bildung einer weisslichen, in Wasser leicht löslichen Verbindung; indifferent gegen Lackmus.

. **Chlornatrium:** Natrium verbrennt, wenn man es erwärmt in Chlorgas bringt, mit ausserordentlicher Lebhaftigkeit und starker Lichtentwickelung. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt Verbindung ein. Dünn geschnittenes Natrium, in eine weite mit Chlor gefüllte, fest zu verschliessende Flasche gebracht, bedeckt sich rasch mit einem weissen pulverig krystallinischen Ueberzug. Nach längerer Zeit und durch wiederholtes kräftiges Schütteln ist alles Chlor absorbirt. Das Product erkennt man durch seinen charakteristischen Geschmack leicht als *Kochsalz*. Kochsalz ist also Chlornatrium oder Natriumchlorid; in Wasser löslich, indifferent gegen Lackmus.

Chlorkalium: Kalium verhält sich im Chlor dem Natrium ganz analog. Die Verbindung beider ist ebenfalls ein salziger Körper mit bitterlichem Beigeschmack; indifferent gegen Lackmus.

Die Verbindungen des Chlors mit den Metalloiden entstehen ebenfalls meist direct. Phosphor und Schwefel geben rauchende, stark und übelriechende, flüssige oder halbflüssige Substanzen. Arsen und Antimon verbrennen in Chlor mit lebhaftem Lichte und Wärmeentwickelung. Chlorantimon ist eine farblose, stark rauchende Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit eine blätterige, gelbliche, feste Masse absetzt. Chlorarsen ist höchst giftig.

Chlorwasserstoff: Chlor und Wasserstoff lassen sich im Dunkeln miteinander mischen, ohne sich zu verbinden. Die Vereinigung beider lässt sich auf verschiedene Weise bewirken.

39. Versuch: **a.** Man fülle einen Cylinder zuerst zur Hälfte mit Wasserstoff und dann zur anderen Hälfte mit Chlor, hebe ihn bedeckt aus dem Wasser und entzünde das Gasgemenge mittels eines brennenden Spahnes. Sogleich verschliesse man wieder und tauche verkehrt in Wasser. — **b.** Man fülle den Cylinder wie vorher, bedecke ihn mit einer Holz- oder Pappscheibe, stürze eine Capsel von Pappe oder undurchsichtigem Papier darüber, stelle das Ganze ins Sonnenlicht und hebe mittels eines langen Stabes die Pappcapsel empor. — **c.** Man fülle einen grösseren Ballon mit Chlor und tauche eine, aus einer Glasröhre brennende, nicht zu grosse Wasserstoffflamme hinein.

Beobachtung: **a.** Das Gasgemenge entzündet sich unter lebhaftem Knall und nach dem Untertauchen des Cylinders füllt sich derselbe zum Theil mit Wasser. — **b.** Sobald das Sonnenlicht die Gasmischung trifft, erfolgt die Verbindung unter lebhafter Explosion. — **c.** Die Wasserstoffflamme brennt im Chlor

fort, wobei die Flamme in intensiv blauem Lichte glänzt. Sobald alles Chlor verbraucht ist, verlischt die Flamme. Der Cylinder, nachher rasch im Wasser umgestürzt, füllt sich zum Theil mit Wasser. In allen drei Fällen zeigen sich an der Oeffnung des Gefässes starke Nebel. Das Wasser, welches in die Gefässe aufsteigt, besitzt sauren Geschmack und röthet Lackmus stark.

Ergebniss: Chlor und Wasserstoff vereinigen sich sowohl durch Entzündung wie unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu einem farblosen Gase, Chlorwasserstoff, welches an feuchter Luft durch Verbindung mit den Wasserdämpfen derselben dicke Nebel bildet, von Wasser absorbirt wird und stark saure Eigenschaften besitzt, daher *Chlorwasserstoffsäure* oder, aus später zu erörternden Gründen, *Salzsäure* genannt. Spec. Gew. des Gases 1,262. Es besitzt einen stechenden Geruch. Ein Maass Wasser absorbirt bei 0° 500 Maass, bei +10° immer noch 420 Maass. Solches an der Luft mit Chlorwasserstoff gesättigtes Wasser, *wässrige Salzsäure* genannt, raucht an der Luft, indem ein Theil des absorbirten Gases entweicht. Durch Erhitzung lässt es sich vollständig aus dem Wasser vertreiben.

Hauptergebniss: Die Chloride sind in Betreff ihrer Zusammensetzung den Oxyden analog, unterscheiden sich aber in ihren äusseren Eigenschaften wesentlich von letzteren: Die Chloride der schweren Metalle und des Aluminiums sind mit Ausnahme von Chlorsilber, Chlorblei und Chlorquecksilber in Wasser leicht löslich, schmecken sauer und röthen Lackmus, verhalten sich also wie Säuren; die der leichten Metalle sind ebenfalls in Wasser löslich, schmecken salzig und sind gegen Lackmus indifferent. Die Chloride der Metalloide besitzen ebenfalls saure Eigenschaften und unter ihnen ist besonders der Chlorwasserstoff als eine starke Säure ausgezeichnet.

§ 3. Brom, Jod, Fluor und deren Verbindungen.

Diese drei Elemente stehen dem Chlor in ihrem chemischen Verhalten nahe.

Brom: Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, braunroth, von sehr unangenehmem Geruch; spec. Gew. 2,97—2,99, erstarrt bei —7,3° zu einer bleigrauen metallähnlichen Masse; verdampft an gewöhnlicher Luft und siedet bei 50°; in Wasser etwas löslich *(Bromwasser)*; in starkem Alkohol leicht löslich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Die Verbindungen des Broms mit den Metallen heissen im Allgemeinen *Bromide*. Dieselben lassen sich wie die Chloride

durch directe Vereinigung beider Elemente, welche nicht selten unter Feuererscheinung erfolgt, darstellen. Die Bromide der Metalle sind mit Ausnahme von Bromsilber, Bromblei und Bromquecksilber mehr oder weniger leicht löslich in Wasser, die der schweren Metalle und des Aluminiums reagiren sauer, die des Magnesiums, Calciums, Bariums, Strontiums, Kaliums und Natriums verhalten sich indifferent; letztere haben einen salzähnlichen Geschmack.

Bromwasserstoff oder Bromwasserstoffsäure ist wie Chlorwasserstoff ein farbloses Gas, welches von Wasser absorbirt wird und sich wie eine starke Säure verhält.

Geschichte: Das Brom wurde 1826 von BALARD in dem Wasser des Mittelmeeres entdeckt. Es wird aus den Mutterlaugen der Meersalzbereitung dargestellt.

Jod: Bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch, metallglänzend; spec. Gew. 4,95; leicht zerreiblich, schmilzt bei 107° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, siedet bei 175—180° und bildet einen Dampf von intensiv veilchenblauer Farbe. Verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich schwer in Wasser mit blass bräunlicher Farbe *(Jodwasser)*, leicht in Alkohol zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit *(Jodtinctur)*; auch in Aether ist es leicht mit brauner Farbe, in Schwefelkohlenstoff aber mit violettblauer Farbe löslich. Aether und Schwefelkohlenstoff entziehen der wässrigen Lösung beim Schütteln das Jod. Es färbt die Haut sowie auch Papier, Holz, Leinenfaser etc. intensiv gelb und giebt mit Stärkemehl eine tief dunkelblaue Verbindung. Mit den Metallen vereinigt es sich meist direct, doch mit weniger Energie als Chlor und Brom. Diese Verbindungen heissen Jodmetalle oder *Jodide*. Sie sind in Wasser mit Ausnahme des Jodsilbers, Jodbleis und Jodquecksilbers mehr oder weniger leicht löslich und reagiren sauer.

Jodwasserstoff oder Jodwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas, welches von Wasser absorbirt wird und stark saure Eigenschaften besitzt.

Geschichte: Das Jod ist 1812 von COURTOIS entdeckt und später von GAY-LUSSAC genauer untersucht worden. Den Namen hat es von der Farbe seiner Dämpfe (ἰωειδής, veilchenblau).

Fluor: Ein Element, welches in freiem Zustande erst sehr wenig bekannt ist und in seinem chemischen Verhalten dem Chlor, Brom und Jod nahe steht. Seine Verbindungen mit den Metallen heissen *Fluoride* und sind den Chloriden, Bromiden und Jodiden analog. Auch

mit den Metalloiden geht es Verbindungen ein, nur nicht mit Sauerstoff. Dagegen ist seine Verbindung mit Wasserstoff,

Fluorwasserstoff oder **Flusssäure**, durch ihre Eigenschaft, das Glas zu ätzen, besonders ausgezeichnet. Sie ist ein Gas, welches von Wasser stark absorbirt wird und demselben stark saure Eigenschaften ertheilt.

Hauptergebniss: Die Bromide, Jodide und Fluoride sind den Chloriden ganz analog. Ihre Verbindungen mit den schweren Metallen und dem Aluminium reagiren sauer, die mit den leichten Metallen schmecken salzig und verhalten sich zu Lackmus indifferent.

Der seit den ältesten Zeiten bekannteste Repräsentant aller dieser Verbindungen ist das Kochsalz oder Chlornatrium. Daher wurden früher die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride ebenfalls *Salze*, und die 4 Elemente Chlor, Jod, Brom und Fluor, durch deren Vereinigung mit den Metallen sie entstehen, *Salzbilder* oder *Halogene* genannt. Da aber in der Chemie noch eine grosse Reihe anderer salzartiger Verbindungen existirt, welche keines der genannten vier Elemente, sondern ausser einem Metall noch Sauerstoff und ein anderes Element enthalten, so wurden jene Salze zur Unterscheidung von diesen mit dem Namen *Haloidsalze* (salzartige Salze!) bezeichnet. Diese Benennung ist in der neueren Zeit wenig in Gebrauch (man nennt die Haloidsalze vielmehr mit dem weit richtigeren Namen Chloride, Bromide etc.); dagegen hat sich doch die Bezeichnung *Halogene* oder auch *Haloide* für das Chlor und seine Verwandten erhalten.

Die vier Säuren, welche durch Verbindung der Halogene mit Wasserstoff entstehen: Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure werden *Wasserstoffsäuren* oder *Hydrosäuren* genannt, während zur Unterscheidung die sauerstoffhaltigen Säuren *Sauerstoffsäuren* oder *Oxysäuren* heissen.

Die Feuererscheinungen bei der Darstellung der Sulphide und Chloride (Bromide, Jodide) zeigen, dass die Entwickelung von Licht und Wärme nicht blos bei der Verbindung brennbarer Körper mit Wasserstoff eintreten kann. Im gewöhnlichen Leben pflegt man jeden Process, bei dem eine Flamme auftritt, Verbrennung zu nennen. In der Chemie dagegen behält dieser Ausdruck die ihm bereits im ersten Abschnitt zuerkannte Bedeutung = Oxydation; daher kann man, streng genommen, nicht sagen: Verbrennung in Chlor etc. Während hiernach die Bedeutung dieses Ausdruckes nach der einen Richtung

hin eine Beschränkung erleidet, wird sie nach der anderen Richtung hin wiederum ausgedehnt, da man mit ihm auch alle diejenigen Oxydationen, bei denen Licht und Wärme in nicht wahrnehmbarer Weise auftreten (langsame Verbrennung), als langsame Verbrennung, Verwesung etc. bezeichnet.

§ 4. Uebersicht der Elemente. Gruppirung derselben nach ihrer Wichtigkeit.

a. Unentbehrlich zur Aufrechterhaltung der grossen Verhältnisse in der Natur und im Menschenleben.

1. **Sauerstoff** (Lebensluft): Hauptbestandtheil aller organischen Wesen, des Wassers und der festen Erdrinde (letztere besteht, soweit sie bis jetzt erforscht ist, ihrer Hauptmasse nach aus oxydirten Körpern); Unterhalter des Verbrennungs- und Verwesungsprocesses.

2. **Schwefel**: Wesentlicher Bestandtheil der meisten thierischen und vieler pflanzlichen Substanzen, wenngleich nur in geringer Menge darin enthalten; höchst wichtig in der Industrie.

Vorkommen: im freien Zustande nur an einzelnen Orten, im gebundenen Zustande aber als Bestandtheil vieler Gesteine und ganzer Gebirgsmassen.

3. **Chlor**: Hauptbestandtheil des Kochsalzes und als solcher für die Ernährung der Thiere unentbehrlich; sehr wichtig in der Industrie.

Vorkommen: nirgends frei, in grösseren Massen nur im Kochsalz.

4. **Stickstoff**: Wichtig als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs in der Luft. Hauptbestandtheil aller organischen Wesen. In mehreren Verbindungen höchst wichtig in der Industrie.

Vorkommen: Ganz allgemein verbreitet: frei in der Luft, gebunden im Pflanzen- und Thierreich.

5. **Phosphor**: Unentbehrlich für die Entstehung und das Bestehen aller pflanzlichen und thierischen Substanz, wenngleich, mit Ausnahme der Knochen, nur in geringer Menge darin enthalten; deshalb wichtiger Bestandtheil der Nahrung (als Phosphorsäure). Auch wichtig in der Industrie.

Vorkommen: nirgends frei; als Phosphorsäure sehr verbreitet, doch fast überall nur in geringeren Mengen (Anhäufungen nur in einigen Mineralien, z. B. Phosphorit, Apatit, und im Guano).

6. **Kohlenstoff**: Hauptbestandtheil aller organischen Wesen,

unentbehrlich und unersetzbar zur Erzeugung von künstlichem Licht und künstlicher Wärme sowie als Quelle der industriellen Kraft.

Vorkommen: in der organischen Natur ganz allgemein verbreitet und auch im Mineralreich als Kohlensäure in vielen Mineralien und Wässern.

7. **Kiesel:** Hauptbestandtheil der meisten Mineralien. Hier eine ähnliche Rolle spielend wie der Kohlenstoff in der organischen Natur. Als Kieselsäure (Quarz etc.) von hervorragender Wichtigkeit in der Industrie. Ganz allgemein und in grossen Massen verbreitet.

8. **Wasserstoff:** Hauptbestandtheil des Wassers und der organischen Wesen; deshalb allgemein und in grossen Mengen verbreitet. Auch für die Industrie nicht ohne Bedeutung.

9. **Kalium:** Unentbehrliches Nahrungsmittel für die Pflanzen (als Kali) und somit auch nothwendig zur Erhaltung des thierischen Lebens; von grosser Bedeutung in der Chemie und Industrie.

Vorkommmen: als Mineral nur an wenigen Orten und in beschränkten Mengen, sonst aber allgemein verbreitet in der Natur.

10. **Natrium:** Unentbehrlich für die Ernährung des Thierreiches (als Kochsalz). In vielen seiner Verbindungen sehr wichtig für die Industrie.

Vorkommen: als Kochsalz theilweise in sehr mächtigen Anhäufungen und als Bestandtheil einiger Mineralien.

11. **Magnesium:** Von Wichtigkeit für die Ernährung der Pflanzen (Samenbildung in Verbindung mit Phosphorsäure), Bestandtheil des Knochengerüstes der Thiere; nicht ohne Bedeutung für die Medicin und Industrie.

12. **Calcium:** Als Kalk von ganz hervorragender Wichtigkeit im Mineralreich, als Bestandtheil des Pflanzen- und Thierkörpers (Knochen); ganz unentbehrlich in der Industrie.

13. **Aluminium:** Von sehr grosser Bedeutung im Mineralreich als Bestandtheil sehr vieler Gesteine; spielt in der Industrie, namentlich als Thon, eine grosse Rolle. Ganz allgemein verbreitet.

14. **Eisen:** Nie fehlender Bestandtheil aller organischen Wesen, wenngleich in geringer Menge. Im Mineralreich höchst verbreitet, nicht nur in grossen Massen (Eisenerze), sondern auch in geringeren Mengen fast überall. Von höchster Bedeutung für die Entwickelung der Cultur.

15. **Zink:** Als Metall von nützlicher Verwendung. Zwar nicht unentbehrlich für die Industrie, doch immerhin von Bedeutung (Legirungen). In den Organismen nicht vertreten.

Vorkommen: vereinzelt.

16. **Mangan:** Als Metall namentlich in der Eisenindustrie von Nutzen; als Oxyd für manche technische Processe wichtig.

Vorkommen: in Form von Erzen nur vereinzelt, sonst in geringen Mengen ziemlich verbreitet. Für den Organismus unwesentlich.

17. **Zinn:** Werthvoll namentlich als Metall, doch auch in Verbindungen viel benutzt; wird von den Organismen nicht aufgenommen.

18. **Gold** und 19. **Silber:** Als Edelmetalle von hinreichend bekanntem Werth. Unentbehrlich und nicht zu ersetzen für den geschäftlichen Verkehr der Menschen.

Vorkommen: vereinzelt.

20. **Platin:** Von sehr hoher Bedeutung für die Entwickelung der Chemie zur Herstellung von Geräthschaften.

Vorkommen: vereinzelt.

21. **Blei:** Als Metall höchst nützlich, kaum zu entbehren; auch in Form zahlreicher Verbindungen (Farben) benutzt.

Vorkommen: vereinzelt.

22. **Quecksilber:** Als Metall für die Entwickelung der Naturwissenschaften und in der Metallurgie nicht zu ersetzen.

Vorkommen: vereinzelt.

23. **Kupfer:** Als Metall namentlich zur Herstellung von Legirungen von grosser Wichtigkeit.

Vorkommen: vereinzelt.

b. Nützlich, wenngleich nicht unentbehrlich für den Gebrauch.

Brom, Jod und Fluor, Arsen und Antimon, Bor, Barium und Strontium, Chrom, Kobalt, Nickel und Uran, Wismuth und Cadmium, Molybdän und Wolfram: Diese Elemente dienen einzelnen bestimmten Zwecken der chemischen und mechanischen Industrie oder in der Medicin. Ihr Fehlen würde nicht unbemerkt bleiben und nicht ohne Nachtheile sein; doch würde dadurch an den grossen Verhältnissen der Natur und des Menschenlebens nichts geändert werden.

c. Von untergeordneter Bedeutung und meist nur sehr selten vorkommend.

Selen und Tellur, Lithium, Caesium, Rubidium und Thallium, Beryllium, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, Zircon, Thorium, Indium, Palladium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Vanad, Niob, Tantal, Titan: Wenn diese Elemente nicht existirten, so würde an den bestehenden Verhältnissen der Erde und ihrer Bewohner in irgend wahrnehmbarer Weise nichts geändert werden. Sie sind von speciellem Interesse nur für den Chemiker.

§ 5. Repetition.

175. Beschreibe den Schwefel, sein Verhalten in der Wärme, 176. seine verschiedenen Modificationen, 177. sein Vorkommen in der Natur. 178. Ordne die Modificationen nach ihrer äusseren Beschaffenheit und nach ihrem specifischen Gewichte. 179. Wie entsteht jede dieser Modificationen? 180. Welche ist die beständigste?

181. Was sind Sulphide und welches ist im Allgemeinen der Weg ihrer Darstellung? 182. Welche Elemente verbinden sich leicht und direct mit Schwefel, welche schwierig, welche gar nicht? 183. Vergleiche die Sulphide (einzeln) mit den Oxyden nach Farbe, Löslichkeit und Reaction. 184. Welche Analogien zeigen sich zwischen Oxyden und Sulphiden? 185. Welche Sulphide finden sich als Mineralien in der Natur?

186. Beschreibe das Chlor und seine Darstellung.

187. Was sind Chloride und welches ist im Allgemeinen der Weg ihrer Darstellung? 188. Vergleiche die Einwirkung des Chlors auf die Metalle und Metalloide mit der des Sauerstoffs und des Schwefels. 189. Welche dieser Einwirkungen zeigt im Allgemeinen den höchsten Grad von Energie? 190. Vergleiche die Chloride (einzeln) mit den Oxyden und Sulphiden a) nach Aggregatzustand, b) Farbe, c) Löslichkeit und d) Reaction. 191. Hebe einerseits die Aehnlichkeiten, andrerseits die Unterschiede dieser drei Classen binärer Verbindungen hervor. 192. Welches sind die hervorragendsten Unterschiede der Chloride von den Oxyden und Sulphiden?

193. Stelle die drei Verbindungen tabellarisch zusammen in folgender Weise:

Namen der Elemente.	Verbindungen derselben mit		
	Sauerstoff.	Schwefel.	Chlor.
Zinn	Zinnoxyd, weiss, fest, pulverig.	Schwefelzinn, grau, strahlig, krystall.	Chlorzinn, flüssig, farblos, an der Luft rauchend.
Blei	Bleioxyd, gelblich, fest, pulverig.	Schwefelblei, schwarz.	Chlorblei, weiss, krystallinisch.

194. Welche Chloride sind leicht löslich, welche schwer löslich, welche unlöslich? 195. Welche sauer, welche indifferent? 196. Welche leicht flüchtig, destillirbar resp. sublimirbar? 197. Erkläre die Ausdrücke Oxysäure und Hydrosäure. 198. Beschreibe insbesondere die Salzsäure. 199. Weshalb nennt man die Chloride auch Salze?

200. Beschreibe das Brom; 201. das Jod. 202. Vergleiche die Bromide und Jodide mit den Chloriden. 203. Warum heissen Chlor, Brom, Jod und Fluor Halogene?

204. Vergleiche die Bedeutung des Ausdruckes Verbrennung im gewöhnlichen Leben und in der Chemie.

205. Wieviel Elemente und welche sind für die Erhaltung der bestehenden Verhältnisse in der Natur und im Menschenleben unentbehrlich? 206. Welche Elemente bilden die Bestandtheile der organischen Wesen? 207. Welche sind die Hauptbestandtheile derselben? 208. Welche Elemente sind namentlich im Mineralreich von hervorragender Bedeutung.

209. Ordne die wichtigeren Elemente nach der Zeit ihrer Entdeckung. 210. Nenne die Entdecker, soweit dieselben bekannt sind.

ZWEITES CAPITEL.

Reductionen.

Einleitung.

Alle bisherigen Versuche mit ganz vereinzelten Ausnahmen (welche?) waren *Synthesen* (Verbindungen): Sie bezweckten die Darstellung binärer Verbindungen aus Elementen durch *Addition*. Processe der umgekehrten Art heissen *Analysen* (Zersetzungen vgl. S. 52): Sie bezwecken die Trennung der miteinander verbundenen Elemente.

Reductionen sind diejenigen analytischen Processe, durch welche man den Oxyden resp. den Sulphiden und Chloriden den Sauerstoff resp. den Schwefel und das Chlor wiederum entzieht, um die mit letzteren verbundenen Elemente in freiem Zustande zu gewinnen. In einzelnen Fällen gelingt die Reduction durch blosses Erhitzen (Quecksilberoxyd), meistens aber bedarf es der Mitwirkung eines Mittels, welches diese Trennung besorgt *(Reductionsmittel)*.

Die Kraft, welche Körper verschiedener chemischer Natur miteinander zu neuen Substanzen vereinigt und sich der Trennung derselben widersetzt, heisst *Affinität* oder *chemische Verwandtschaft*. Sie äussert sich zwischen den einzelnen Elementen in verschiedener Stärke (Verwandtschaftsgrade) und wird wesentlich durch die Temperatur modificirt (starke Verwandtschaft hat der Sauerstoff zu Kalium, Natrium, Phosphor etc., schwache zu Quecksilber, Silber, Gold, Platin; bei niedrigerer Temperatur ist die Verwandtschaft der meisten Metalle zum Sauerstoff gering, bei

höherer wird sie gesteigert; noch höhere Temperaturgrade wirken der Verwandtschaft wiederum entgegen und sehr hohe Hitzegrade lösen wahrscheinlich alle chemischen Verbindungen (z. B. Quecksilberoxyd).

Als Reductionsmittel können alle diejenigen Substanzen dienen, welche unter geeigneten Temperaturverhältnissen zu einem Bestandtheile der Verbindung grössere Verwandtschaft besitzen als die Bestandtheile derselben untereinander.

§ 1. Reduction der Oxyde.

Oxyde werden sich im Allgemeinen durch alle Körper reduciren lassen, welche Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen. Die Wahl unter denselben aber wird dadurch eingeschränkt, dass sich das Reductionsmittel unter den Versuchsbedingungen nicht sogleich wieder

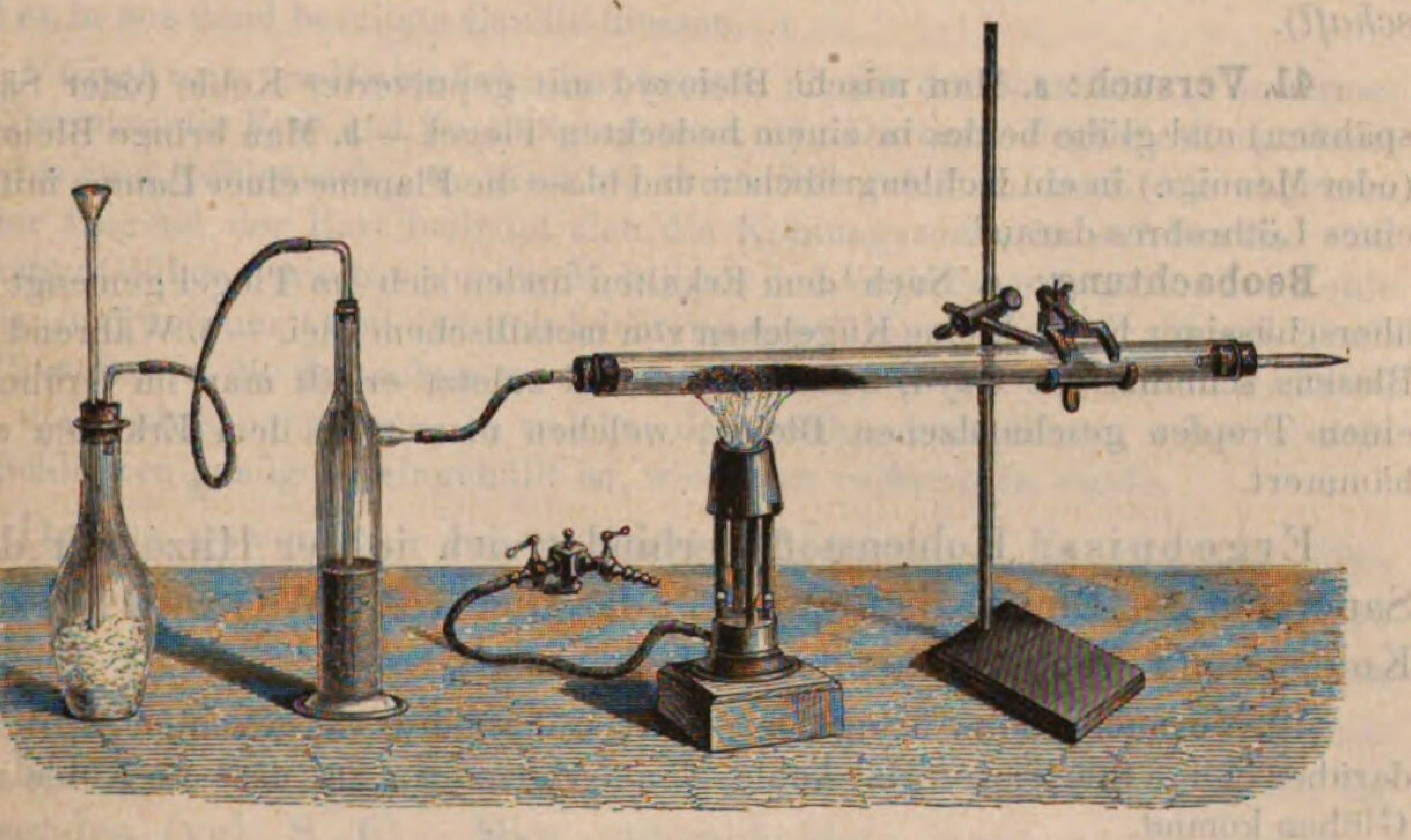


Fig. 28. Reduction von Kupferoxyd durch Wasserstoff.

mit dem vom Sauerstoff getrennten Elemente verbinden darf (daher ist z. B. der Schwefel nicht als Reductionsmittel für Oxyde zu benutzen). Die besten Reductionsmittel sind: Wasserstoff und andere brennbare Gase oder Dämpfe (z. B. Leuchtgas, Aetherdampf) und Kohlenstoff.

a. Reduction der schweren Metalle.

40. Versuch: Man bringe Kupferoxyd in ein böhmisches Rohr, leite trocknes Wasserstoffgas darüber und entzünde das austretende Gas (Vorsicht!); dann erhitze man das Rohr an der Stelle, wo das Kupferoxyd liegt (Fig. 28).

Beobachtung: In der Kälte bleiben Kupferoxyd und Wasserstoff unverändert; nach dem Erhitzen bildet sich sogleich an dem kälteren Ende des Rohres ein wässeriger Beschlag. Das Kupferoxyd erglüht lebhaft, die Wasserstoffflamme

wird kleiner und verlischt zuletzt ganz, Wasserdämpfe treten aus und zuletzt ist alles Kupferoxyd in rothes pulverförmiges metallisches Kupfer verwandelt.

Ergebniss: Kupferoxyd wird durch kalten Wasserstoff nicht reducirt; in der Wärme verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxydes zu Wasser und das Kupfer wird frei:

Wasserstoff + Kupferoxyd = Kupfer + Wasser

$$H + CuO = Cu + HO$$

oder bildlich:



Der Wasserstoff tritt also an die chemische Stelle des Kupfers (er ist der *Stellvertreter*, *Substitut*, des Kupfers). Der Process ist keine blosse Addition, sondern eine *Substitution* (unpassend *Wahlverwandtschaft*).

41. Versuch: a. Man mische Bleioxyd mit gepulverter Kohle (oder Sägespähnen) und glühe beides in einem bedeckten Tiegel. — b. Man bringe Bleioxyd (oder Mennige) in ein Kohlengrübchen und blase die Flamme einer Lampe mittels eines Löthrohres darauf.

Beobachtung: a. Nach dem Erkalten finden sich im Tiegel gemengt mit überschüssiger Kohle kleine Kügelchen von metallischem Blei. — b. Während des Blasens schmilzt das Oxyd, schäumt auf und zuletzt erhält man im Grübchen einen Tropfen geschmolzenen Bleies, welchen man nach dem Erkalten aushämmert.

Ergebniss: Kohlenstoff verbindet sich in der Hitze mit dem Sauerstoff des Bleioxyds und macht das Blei frei. Was wird aus dem Kohlenstoff? Woher rührt das Aufschäumen?

42. Versuch: Man bringe in ein Glasröhrchen etwas arsenige Säure und darüber einige Stücke von Holzkohle, dann erhitze man so, dass die Kohle zum Glühen kommt.

Beobachtung: Ehe die Kohle völlig glüht, sublimirt in den oberen Theilen des Röhrchens ein weisser Beschlag; nach dem Glühen aber bildet sich ein schwarzer Arsenspiegel.

Ergebniss: Glühender Kohlenstoff entzieht der (gasförmigen) arsenigen Säure den Sauerstoff und reducirt dieselbe zu Arsen. Woher rührt anfänglich der weisse Beschlag? Was wird aus dem Kohlenstoff?

Auch diese Processe sind Substitutionen. Welcher Körper ist hier der Stellvertreter?

In ähnlicher Weise lassen sich durch Wasserstoff oder Kohle auch die Oxyde der meisten übrigen schweren Metalle reduciren: z. B. Eisenoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd. Dies benutzt man für die

Fabrikmässige Darstellung der unedlen Metalle aus den Erzen.

Eisenreductions- oder Hohofenprocess: Der Hohofen ist ein Schachtofen: oben die Gicht zum Einschütten der Materialien, darunter der Schacht, an der weitesten Stelle Kohlensack genannt; der trichterförmige Theil ist die Rast, der enge Theil das Gestell; darunter der Herd geschlossen durch den Wallstein, dem gegenüber der Tümpelstein; zwischen Wallstein und Tümpelstein die offene Brust. In das Gestell mündet die Düse zum Einblasen der Luft. Man heizt den Hohofen mit Coaks an und beschickt ihn durch die Gicht mit abwechselnden Schichten von Erz (Eisenoxyde gemengt mit thonerde-, kalk- und kieselerdehaltigem Material, sogenannte Zuschläge) und Coaks und giebt durch die Düsen Gebläsewind. Dadurch werden die Erze reducirt, das geschmolzene Eisen fliesst durch das Gestell in den Herd; gleichzeitig bilden sich aus den Zuschlägen Schlacken, welche das flüssige Metall bedecken und vor der Oxydation schützen; diese werden aus der offenen Brust abgezogen und fliessen über die Schlackentrift ab. Ist der Herd mit Eisen gefüllt, so sticht man dieses ab und lässt es in aus Sand bereitete Canäle fliessen.

Vorgänge im Hohofen: Im obersten Theile des Schachtes (Vorwärmezone) werden die Erze und Zuschläge getrocknet. Darunter liegt die Reductionszone bis zum Kohlensack, wo die Erze ihren Sauerstoff an die Kohle abgeben. In der Gegend der Rast befindet sich die Kohlungszone, in welcher das zum stärksten Glühen erhitzte reducirte Metall aus den Verbrennungsgasen der Kohle Kohlenstoff aufnimmt und dadurch leichter schmelzbar wird. Der oberste Theil des Gestelles ist die Schmelzungszone und noch tiefer, dicht oberhalb der Düse, liegt die Verbrennungszone, in welcher das geschmolzene Eisen, wenn es nicht von Schlacken genügend eingehüllt ist, wiederum verbrennen würde.

Das so gewonnene Eisen heisst *Roheisen*. Es ist nicht rein, sondern enthält namentlich Kohlenstoff (2,5—5,8 p. c.) und ausserdem Silicium, Schwefel, Phosphor, mitunter auch Arsen, welche letzteren Substanzen es aus den Zuschlägen und den Coaks aufgenommen hat. Das Roheisen ist nur zu wenigen Zwecken (als Gusseisen) direct zu verwenden (vgl. S. 6). Man unterscheidet: *weisses Roheisen*, hart, spröde, weiss, meist von blättrig krystallinischer Structur, dessen härteste, sprödeste und weisseste Sorte *Spiegeleisen* heisst, und *graues Roheisen*, lichtgrau bis dunkelschwarz, von schuppiger, grob- oder feinkörniger Structur, mehr oder weniger matter und glanzloser Farbe. Im weissen Roheisen ist der Kohlenstoff chemisch gebunden, im grauen in mehr oder weniger feinkörnigem Zustande (Graphit) ausgeschieden. Zwischen beiden unterscheidet man noch das *halbirte Roheisen*. Der Kohlenstoff ist ein wesentlicher Bestandtheil des Roheisens; er macht es leicht schmelzbar, hart und spröde. Wird er theilweise oder ganz entfernt, so erhält man *Stahl* (mit 0,7—2,5 p. c. C.) oder *Schmiedeeisen* (mit 0,7 p. c. C.)

Darstellung von Schmiedeeisen: Schmiedeeisen muss frei von Schwefel,

Silicium, Phosphor und Arsen sein (Schwefel macht es rothbrüchig, Phosphor und Arsen kaltbrüchig) und darf nur noch sehr wenig Kohlenstoff enthalten. Die Entfernung dieser Beimengungen geschieht durch einen Oxydationprocess, indem man entweder das Roheisen schmilzt und Luft darüber bläst (Frischprocess) oder im geschmolzenen Zustande mit Schlacke mengt und so lange rührt (*„puddelt“*), bis der Zweck erreicht ist. *(Puddlingsprocess.)* Bei beiden Processen spielt die Schlacke eine wichtige Rolle. Beim Frischen bildet sie sich zuerst durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf einen Theil des Eisens (auch Mangan) und das darin enthaltene Silicium; beim Puddeln setzt man, wie erwähnt, sogleich eine gewisse Menge davon zu. Die Schlacke wirkt dann durch ihren Sauerstoffgehalt (indirect) oxydirend auf Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Arsen und bildet unter Aufschäumen daraus gasförmige Producte (welche?), die entweichen. Ein Theil des Schwefels und des Phosphors, sowie alles Silicium bleiben in der Schlacke zurück, ebenso auch ein gewisser Theil des Eisens. Daher tritt sowohl beim Frischen als auch beim Puddeln ein Gewichtsverlust (6—16 p. c. vom Roheisen) ein. — Je mehr das geschmolzene Roheisen entkohlt wird, desto zäher und dickflüssiger wird es und bildet zuletzt einen Klumpen (Luppe), welchen man durch Aushämmern oder Schmieden von der Schlacke befreit, wieder glühend macht und unter einem starken Walzwerk auswalzt, wodurch es zugleich in die gewünschte Form gebracht wird (Quadrat-, Rund-, Flach- oder Bandeisen, Winkeleisen in Form eines L, T-Eisen in Form eines ⊥ Schienen, Träger etc.).

Darstellung von Stahl: a. aus Roheisen. Um Roheisen in Stahl zu verwandeln, müssen Schwefel, Phosphor, Arsen und Silicium vollständig, Kohlenstoff aber nur theilweise entfernt werden. Je nach der Art, wie dies geschieht, unterscheidet man *Frischstahl* oder *Rohstahl*, durch Frischen bereitet, und *Puddelstahl*, durch Puddeln bereitet, oder *Bessemerstahl*, durch eine eigenthümliche, sehr grossartige Modification des Frischprocesses dargestellt. Die beiden ersten Sorten werden wie die entsprechenden Arten des Schmiedeeisens gewonnen, nur mit dem Unterschiede, dass man den Process nicht bis zur vollständigen Entkohlung fortsetzt. Beim Bessemerprocess schmilzt man grössere Mengen von Roheisen (100—150 Ctr.) in eigenthümlich gestalteten, sehr widerstandsfähigen Apparaten (Bessemerbirnen, Converter) und bläst mit einer starken Luftpumpe von unten her Luft aus zahlreichen Oeffnungen durch die ganze Masse des geschmolzenen Metalles, wobei eine so rasche Oxydation von Silicium, Kohlenstoff etc. und einem Theil des Eisens stattfindet, dass die Temperatur bis zur Weissglühhitze und über den Schmelzpunkt des Stahles steigt, so dass man das fertige Product nicht durch Hämmern und Walzen in Form von Walzeisen, sondern durch Ausgiessen in Form grosser Gussstücke gewinnt.

b. aus Schmiedeeisen: *Cämentstahl* oder *Brennstahl.* Derselbe wird durch nachträgliche Kohlung von Schmiedeeisen erzeugt; zu diesem Zwecke werden die Schmiedeeisenstäbe in grossen Thonkästen mit kohlehaltigem Pulver (Cämentpulver) zusammengeschichtet und fest verschlossen in grossen Oefen einer lange dauernden Hitze ausgesetzt. Das Eisen wird hierbei von Kohlenstoff völlig durchdrungen und gewinnt die Eigenschaften des Stahles.

Der auf die eine oder andere Weise bereitete Stahl ist noch nicht völlig homogen und bedarf daher noch einer nachträglichen Behandlung (nur der Bessemerstahl wird ohne Weiteres verbraucht). Dieser Zweck lässt sich auf zweierlei

Weise erreichen: entweder wird der in Stabform gebrachte Stahl in Packete zusammengebunden und, wie das Schmiedeeisen, wiederholt unter dem Hammer oder der Walze zusammengeschweisst oder gereckt *(Gärbstahl)*, oder man schmilzt ihn in Tiegeln, welche in Flammenöfen erhitzt werden und erzielt die Homogenität durch Mischen des Gusses *(Gussstahl)*.

In analoger Weise werden auch die oben genannten übrigen Metalle durch Kohle aus ihren Erzen reducirt. Bei der Zinkreduction wendet man wegen der Flüchtigkeit des Metalles keine offenen Oefen, sondern geschlossene retortenartige Gefässe an.

b. Reduction des Wassers.

43. Versuch: a. Man lasse in einem in der pneumatischen Wanne umgestürzten, mit Wasser gefüllten Cylinder ein Natriumkügelchen aufsteigen (Fig. 29). – b. Man werfe Natrium oder Kalium auf Wasser (Fig. 30).

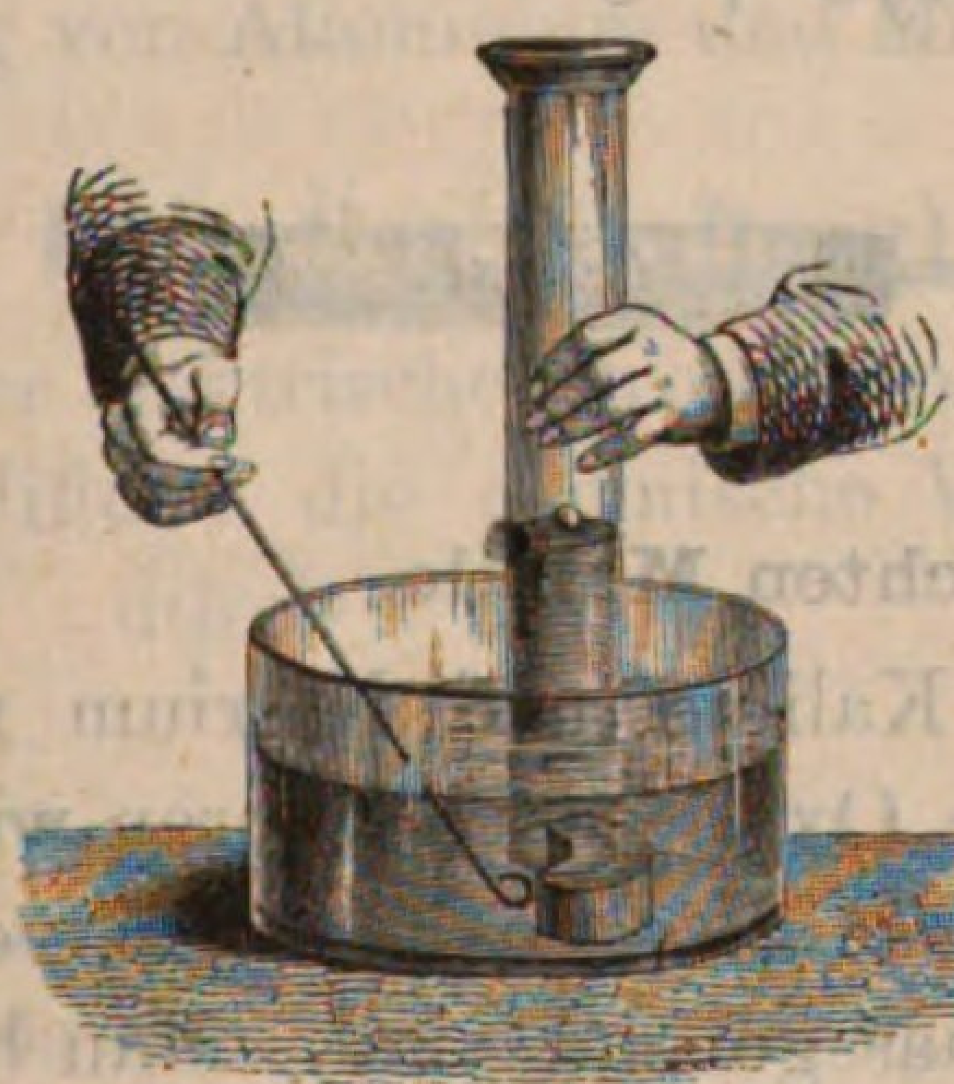


Fig. 29. Reduction von Wasser durch Natrium.



Fig. 30. Reduction v. Wasser durch Kalium.

Beobachtung: In beiden Fällen schmilzt das Metall, schwimmt auf dem Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff. Dieser sammelt sich im Cylinder an oder entweicht im offenen Gefässe. Bei Anwendung von Kalium entzündet er sich sogleich und brennt mit violetter Farbe. Bei Natrium tritt in der Regel keine Entzündung ein.

Ergebniss: Kalium und Natrium zersetzen das Wasser, verbinden sich mit dem Sauerstoff desselben zu Kali, respect. Natron, und der Wasserstoff wird frei.

Auch andere Metalle können das Wasser zersetzen, wenn auch weniger leicht, z. B. Calcium, Barium, Strontium, Magnesium wirkt erst auf heisses Wasser zersetzend ein. Die Metalle der Eisengruppe zersetzen das Wasser, wenn man sie zum Glühen erhitzt und das Wasser in Dampfform darauf einwirken lässt.

Alle diese Reactionen sind Substitutionen:

$$HO + K = KO + H$$
$$HO + Fe = FeO + H \text{ etc.}$$

c. Reduction der Kohlensäure.

44. Versuch: a. Man bringe in ein Glasrohr etwas Kalium oder Natrium, leite trockne Kohlensäure darüber und erhitze. — b. Man leite durch einen weiten aufrecht stehenden oben offenen Cylinder von unten her Kohlensäure, entzünde ein Stück Magnesiumdraht und bringe denselben brennend in die Kohlensäure.

Beobachtung: a. Das Metall schmilzt, kommt durch und durch zum Glühen und die oxydirte Masse erscheint nach dem Erkalten mit schwarzer feinpulveriger Kohle durchdrungen. — b. Das Magnesium brennt in der Kohlensäure fort und das entstandene Oxyd erscheint schwarz durch beigemengte Kohle.

Ergebniss: Die Metalle entziehen der Kohlensäure den Sauerstoff, verwandeln sich in Oxyde und machen den Kohlenstoff frei, welcher als fester Körper mit dem Oxyde gemengt bleibt.

Auch diese Reactionen sind Substitutionen:

$$CO + K = KO + C$$
$$CO + Mg = MgO + C$$

oder bildlich:



d. Reduction der leichten Metalle.

Obwohl die Kohlensäure durch Kalium und Natrium reducirt wird, so können doch umgekehrt die Oxyde der letzteren wiederum durch Kohle reducirt werden *(reciproke Reaction)*, wobei vor allen Dingen die Temperaturverhältnisse maassgebend sind. Man hat also:

$$KO + C = CO + K.$$

Nach dieser Reduction stellt man Kalium und Natrium im Grossen dar.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia und Thonerde dagegen werden durch Kohle höchst schwer oder gar nicht reducirt.

Ergebniss: Die Oxyde der edlen Metalle und des Quecksilbers lassen sich durch blosses Erhitzen reduciren. Die Reduction der unedlen Metalle und mehrerer Metalloide gelingt am besten durch Erhitzen derselben mit Kohle, oder in einer Wasserstoffatmosphäre, oder endlich, wenn stärkere Verwandtschaften zu überwinden sind, mit Kalium und Natrium. In allen diesen Fällen wird das Reductionsmittel oxydirt.

§ 2. Reduction der Sulphide und Chloride.

Die *Sulphide der edlen Metalle* und des Quecksilbers werden durch Sauerstoff reducirt, welcher sich mit dem Schwefel verbindet, das Metall aber frei lässt; bei denen der *unedlen Metalle* gelingt dies nicht, da der Sauerstoff gleich wieder oxydirend auf das Metall

wirkt. Ausser Sauerstoff kann in gewissen Fällen auch Wasserstoff als Reductionsmittel für Sulphide dienen, welcher sich mit dem Schwefel verbindet und das Metall frei lässt. Im Allgemeinen aber sind die Sulphide schwieriger zu reduciren als die Oxyde, und es fehlt überdies an geeigneten Reductionsmitteln. Deshalb verwandelt man die natürlichen Sulphide, wenn man sie zur Gewinnung von Metallen benutzen will, zuvor in Oxyde und reducirt diese dann in der vorher beschriebenen Weise.

Auch die *Chloride der schweren Metalle* sind wegen ihrer Flüchtigkeit und weil das Chlor im Allgemeinen eine grössere Verwandtschaft zu den Metallen hat als der Sauerstoff, schwer oder gar nicht reducirbar. *Chlormagnesium* und *Chloraluminium* aber werden durch Kalium oder Natrium leichter reducirt als Magnesia und Thonerde. Anwendung dieser Reaction zur fabrikmässigen Darstellung von Aluminium und Magnesium.

§ 3. Reduction (Spaltung) mittels Elektricität (Elektrolyse).

Der elektrische Strom vermag chemische Wirkungen auszuüben; er modificirt die chemische Verwandtschaft. Viele Verbindungen werden durch ihn zersetzt.

45. Versuch: a. Man füllt einen zur Elektrolyse geeigneten Apparat (Fig. 31) mit Wasser, welches man durch einige Tropfen Schwefelsäure, der besseren Leitungsfähigkeit wegen, angesäuert hat, und schliesst den elektrischen Strom. — b. Man füllt einen gleichen Apparat (Fig. 32) mit wässeriger Salzsäure, schliesst den elektrischen Strom, lässt bei geöffneten Hähnen den Strom eine Zeit lang wirken, bis sich die Flüssigkeit des einen Schenkels mit Chlor gesättigt hat, und schliesst dann beide Hähne zu gleicher Zeit.

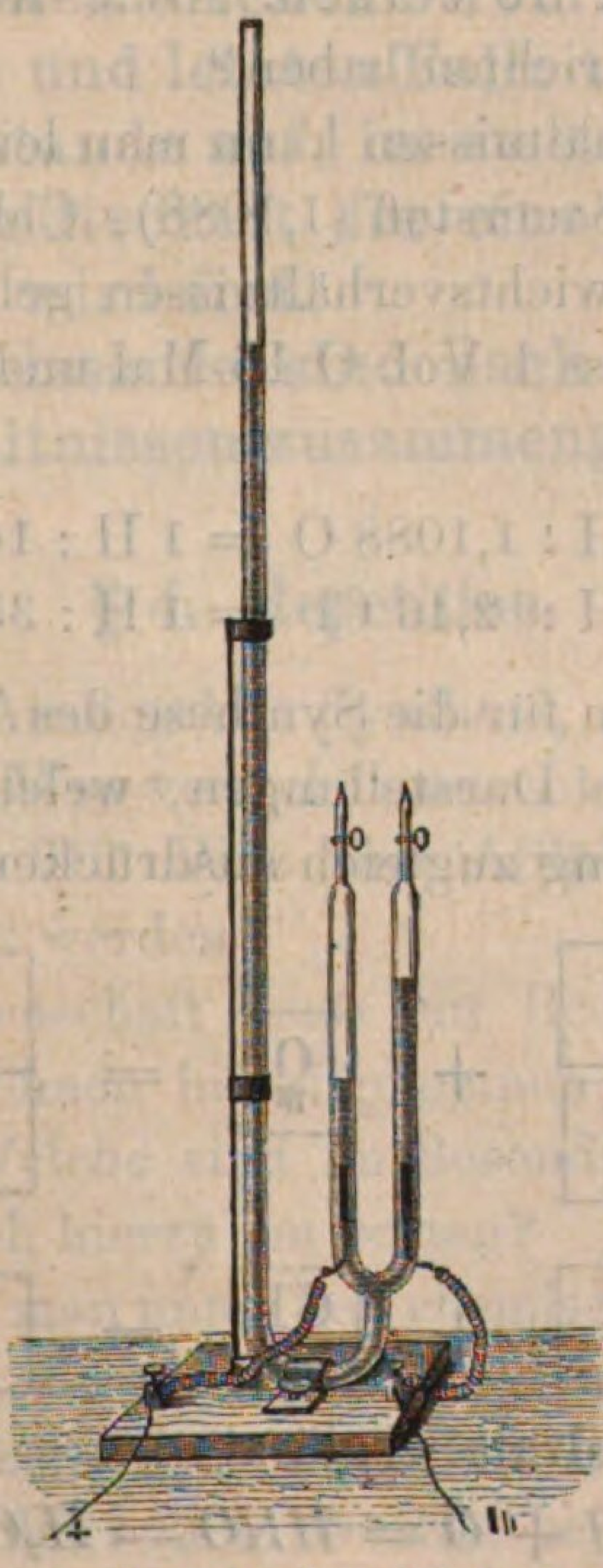


Fig. 31. Elektrolyse d. Wassers.

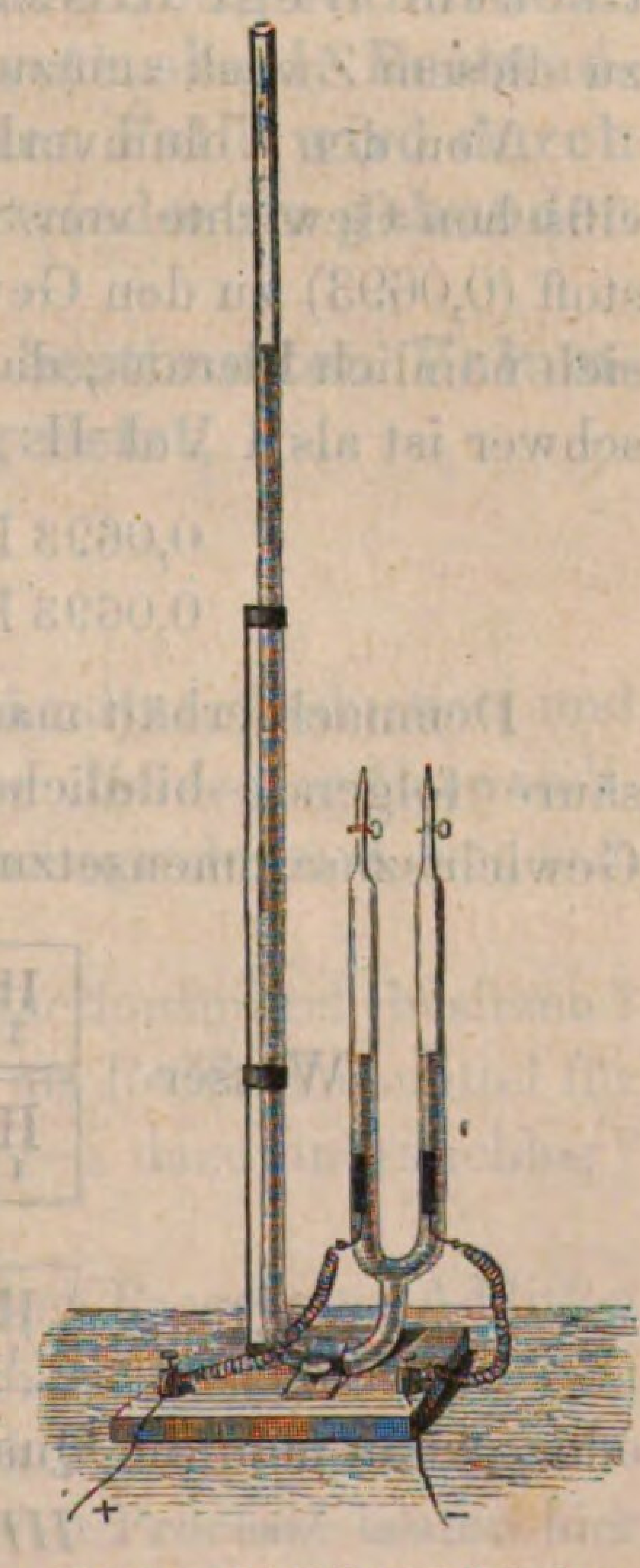
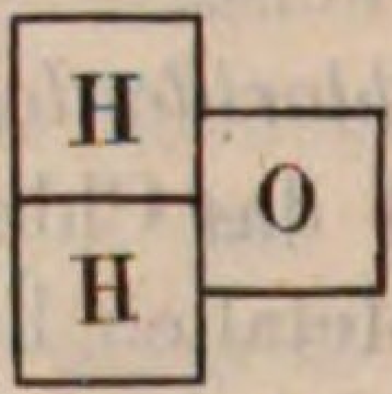
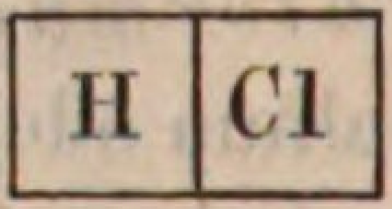


Fig. 32. Elektrolyse d. Salzsäure.

Beobachtung: a. Am positiven Pole entwickelt sich Sauerstoff am negativen Wasserstoff, im Volumenverhältniss von 1:2. — b. Am positiven Pole entwickelt sich Chlor, am negativen Wasserstoff im Volumenverhältniss von 1:1.

Ergebniss: Wasser und Salzsäure werden durch den elektrischen Strom in ihre Elemente gespalten. In beiden Fällen entwickelt sich der Wasserstoff am negativen Pole, der Sauerstoff resp. das Chlor treten immer am positiven Pole auf. Die Volumverhältnisse sind:

$H : O = 2 : 1$ oder bildlich 

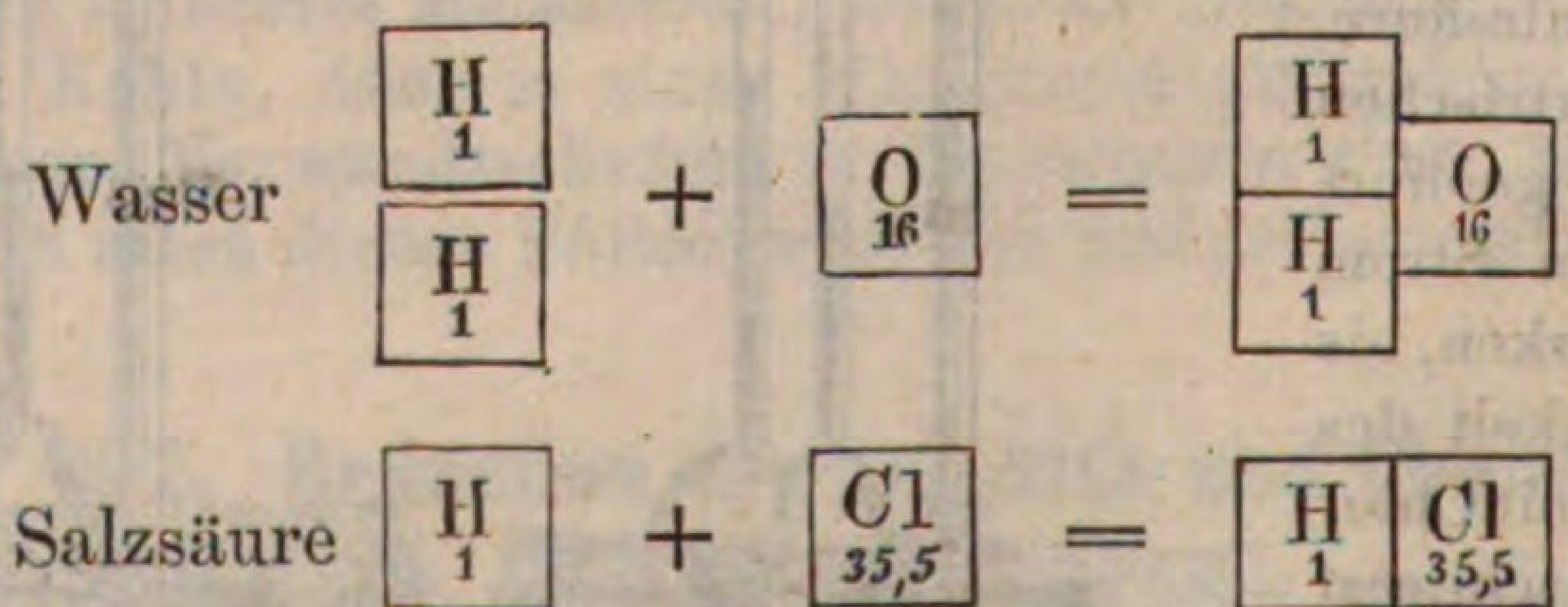
$H : Cl = 1 : 1$ „ „ 

Hieraus folgt: Im Wasser ist 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff, in der Salzsäure 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. Wasserstoff verbunden; oder: Sauerstoff verbindet sich mit dem doppelten Volum Wasserstoff zu Wasser und Chlor verbindet sich mit dem gleichen Volum Wasserstoff zu Salzsäure. *Beides lässt sich auch auf synthetischem Wege direct beweisen.* Wie wird man die Versuche zu diesem Zwecke einzurichten haben?

Von den Volumverhältnissen kann man leicht mit Hülfe der specifischen Gewichte von Sauerstoff (1,1088), Chlor (2,46) und Wasserstoff (0,0693) zu den Gewichtsverhältnissen gelangen. Es berechnet sich nämlich hieraus, dass 1 Vol. O 16 Mal und 1 Vol. Cl 35,5 Mal so schwer ist als 1 Vol. H:

$$0{,}0693\ \mathrm{H} : 1{,}1088\ \mathrm{O} = 1\ \mathrm{H} : 16\ \mathrm{O}$$
$$0{,}0693\ \mathrm{H} : 2{,}46\ \mathrm{Cl} = 1\ \mathrm{H} : 35{,}5\ \mathrm{Cl}.$$

Demnach erhält man für die Synthese des Wassers resp. der Salzsäure folgende bildliche Darstellungen, welche die Volum- und die Gewichtszusammensetzung zugleich ausdrücken:



oder, wenn man die Quadrate weglässt:

$$HH + O = HHO = H_2O$$
$$H + Cl = HCl$$

Da die Gewichtsmengen weder bei der Verbindung noch bei der Zersetzung eine Veränderung erleiden, so folgt, dass

2 Gwthle. H + 16 Gwthle. O = 18 Gwthle. H_2O und
1 Gwthl. H + 35,5 Gwthle. Cl = 36,5 Gwthle. HCl

sind; oder mit anderen Worten:

18 Gwthle. H_2O enthalten 2 Gwthle. H und 16 Gwthle. O und
36,5 Gwthle. HCl „ 1 Gwthl. H „ 35,5 Gwthle. HCl.

Hieraus kann man mit Hülfe eines einfachen Regel-de-tri-Ansatzes sogleich die quantitative Zusammensetzung für jede beliebige andere Menge (z. B. 100 Thle.) Wasser und Salzsäure berechnen:

Procentische Zusammensetzung:

des Wassers		der Salzsäure	
Wasserstoff =	11,11 p. c.	Wasserstoff =	2,70 p. c.
Sauerstoff =	88,89 „	Chlor =	97,30 „
Wasser =	100,00 p. c.	Salzsäure =	100,00 p. c.

Hauptergebniss: Binäre Verbindungen lassen sich durch Wärme, durch Einwirkung stärkerer Verwandtschaften oder durch den elektrischen Strom in ihre Bestandtheile zerlegen. Im ersten und letzten Falle treten beide Bestandtheile im freien Zustande auf, im zweiten Falle wird durch die stärkere Verwandtschaft der eine wiederum gebunden und nur der andere wird frei.

Wasser und Salzsäure sind nach bestimmten Volum- und Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt.

§ 4. Repetition.

211. Erkläre die Ausdrücke: Synthese, Analyse, Reduction und Reductionsmittel. 212. Was versteht man unter chemischer Verwandtschaft oder Affinität? 213. Was sind Affinitätsgrade und wodurch können diese modificirt werden?

214. Welche Eigenschaft muss ein Reductionsmittel besitzen? 215. Welche Körper können im Allgemeinen als Reductionsmittel für Oxyde dienen? 216. Welche sind im Besonderen dazu unbrauchbar? 217. Welche eignen sich hierzu am besten?

218. Was versteht man unter den chemischen Processen: Addition und Substitution? 219. Zu welcher Classe von chemischen Processen gehören die Reductionen, die durch Mitwirkung eines Reductionsmittels ausgeführt werden? 220. Welche beiden Processe laufen hier nebeneinander?

221. Welches ist das allgemeine Reductionsmittel für die (gewöhnlichen) schweren Metalle?

222. Beschreibe den Hohofen und die Vorgänge in demselben.

223. Was ist Roheisen (weisses, graues, halbirtes Roheisen, Spiegeleisen), Schmiedeeisen, Stahl (Frischstahl, Puddelstahl, Bessemerstahl, Cämentstahl, Gärbstahl, Gussstahl)? 224. Welche Reductionsmittel wirken in gewissen Fällen kräftiger als Kohlenstoff und Wasserstoff? 225. Wodurch lassen sich Kohlensäure und Wasser, wodurch Kali und Natron reduciren? 226. Was sind reciproke Verwandtschaften und wie erklären sich dieselben?

227. Weshalb lassen sich Sulphide und Chloride im Allgemeinen schwerer reduciren als Oxyde? 228. Welche Chloride sind dagegen leichter zu reduciren als die entsprechenden Oxyde?

229. An welchem Pole scheiden sich bei der Elektrolyse des Wassers und der Salzsäure der Wasserstoff resp. der Sauerstoff und das Chlor ab? 230. In welchen Volumverhältnissen treten diese Gase auf? 231. Mit Hülfe welcher Zahlen und wie lassen sich hieraus die Gewichtsverhältnisse berechnen? 232. Welches ist die procentische Zusammensetzung des Wassers und der Salzsäure und wie findet man diese?

DRITTES CAPITEL.

Chemische Proportionen. Atomenlehre.

§ 1. Constante Verhältnisse. — Atom und Molekül. — Atomgewicht und Moleculargewicht.

Zu den Hauptergebnissen des vorigen Capitels gehörte die Thatsache, dass sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff resp. dem Chlor in ganz bestimmten Volum- und Gewichtsverhältnissen verbindet oder mit anderen Worten, dass das Wasser und die Salzsäure nach bestimmten quantitativen Verhältnissen zusammengesetzt sind. G a n z A e h n l i c h e s g i l t v o n a l l e n ü b r i g e n c h e m i s c h e n V e r b i n d u n g e n, nämlich: Bei der quantitativen Analyse irgend einer chemischen Verbindung ergeben sich immer bestimmte Zahlenverhältnisse; und umgekehrt: bei der Synthese chemischer Verbindungen treten die constituirenden Bestandtheile immer in bestimmten Gewichtsverhältnissen zusammen.

Mischt man z. B. 2 Gwthle. *H* mit 16 Gwthln. *O* und entzündet das Gemenge in einem geeigneten Gefässe, so verschwinden beide Gase vollständig und bilden Wasser. Wendet man aber bei der Mischung von dem einen Gase mehr, als

diesen Verhältnissen entspricht, an (z. B. auf 2 Gwthle. *H* 17 Gwthle. *O*), so bleibt der Ueberschuss im gasförmigen Zustande unverbunden zurück. Oder erhitzt man Schwefel mit Metallen, so erfolgt nur bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse vollständige Verbindung; ist dagegen das Metall oder der Schwefel im Ueberschuss, so bleibt von jenem oder von diesem die überschüssige Menge unverbunden zurück.

Durch zahlreiche Untersuchungen sind diese Verbindungsverhältnisse für alle Elemente festgestellt worden. Beispielsweise seien einige davon angeführt:

16	Gwthle.	*O*	verbinden	sich	immer	mit	2	Gwthln.	*H*	
16	„	„	„	„	„	„	12	„	*C*	
16	„	„	„	„	„	„	32	„	*S*	
16	„	„	„	„	„	„	200	„	*Hg*	
16	„	„	„	„	„	„	65,5	„	*Zn*	
16	„	„	„	„	„	„	56	„	*Fe*	
32	„	*S*	„	„	„	„	2	„	*H*	
32	„	„	„	„	„	„	200	„	*Hg*	
32	„	„	„	„	„	„	65,5	„	*Zn*	
32	„	„	„	„	„	„	56	„	*Fe*	
	etc.						etc.			

Hauptergebniss: Gesetz der constanten (festen) Verhältnisse: Wenn sich zwei (oder mehrere) Elemente miteinander verbinden, so geschieht dies stets nach ganz festen, unwandelbaren (constanten) Gewichts- (und Volum-) Verhältnissen.

Die obige Zusammenstellung ergiebt noch das interessante Resultat, dass diejenige Menge Schwefel, welche sich mit 16 Sauerstoff verbindet, auch gerade mit denjenigen Mengen der übrigen Elemente, welche mit 16 Sauerstoff zusammentreten, binäre Verbindungen eingeht.

Hierdurch unterscheiden sich die chemischen Verbindungen von den bloss mechanischen Gemengen.

Zur Erklärung dieser eigenthümlichen Verhältnisse dient die durch Dalton 1804—1808 begründete

Atomenlehre: Die Elemente bestehen aus kleinsten, nicht weiter theilbaren Theilchen, welche eine bestimmte Grösse und ein bestimmtes Gewicht besitzen und nur mit diesem Gewichte Verbindungen eingehen.

Die kleinsten Theilchen heissen *Atome* (α priv. und τέμνειν schneiden) und ihre Gewichte *Atomgewichte*. Die kleinsten Theilchen zusammengesetzter Körper heissen *Moleküle* (Massentheilchen,

von moles, die Masse); sie sind physikalisch untheilbar, chemisch aber theilbar (in Atome), ihre Gewichte heissen *Moleculargewichte* und sind stets gleich der Summe ihrer Atomgewichte.

Die Atomgewichte lassen sich direct nicht bestimmen, weil die Atome nicht isolirt werden können. Die obigen Zahlen drücken daher nur die relativen Atomgewichte aus, wobei man das des Wasserstoffs als Einheit nimmt.

Die Buchstabensymbole, welche zur Bezeichnung der Elemente angewendet werden, gewinnen nach diesen Betrachtungen eine noch höhere Bedeutung. Indem nämlich jeder Buchstabe nicht nur als Name für das betreffende Element gilt, sondern zugleich auch ein Atom desselben bezeichnet, giebt er zugleich die Gewichtsmenge an, nach welcher sich dieses Element verbindet. Es heisst also z. B. H nicht blos Wasserstoff, sondern 1 Atom oder 1 Gewichtstheil Wasserstoff, O=16 Gewthle. Sauerstoff u. s. w. Indem den Symbolen von jetzt ab diese weitergehende Bedeutung beigelegt wird, sollen sie hinfort nicht mehr mit liegender, sondern mit aufrecht stehender Schrift bezeichnet werden.

Atomgewichte der wichtigsten Elemente.

A. Metalloide.		B. Leichte Metalle.		C. Schwere Metalle.	
I. Sauerstoffgruppe.		**VI. Kaliumgruppe.**		**X. Eisengruppe.**	
Sauerstoff, O	16,0	Kalium, K	39,1	Chrom, Cr	52,2
Schwefel, S	32,0	Natrium, Na	23,0	Eisen, Fe	56,0
				Zink, Zn	65,5
				Mangan, Mn	55,0
				Kobalt, Co	58,7
				Nickel, Ni	58,7
II. Halogengruppe.		**VII. Calciumgruppe.**		**XI. Zinngruppe.**	
Chlor, Cl	35,5	Calcium, Ca	40,0	Zinn, Sn	118,0
Brom, Br	80,0	Barium, Ba	137,0	Gold, Au	197,0
Jod, J	127,0	Strontium, Sr	87,5	Platin, Pt	197,2
Fluor, Fl	19,0				
III. Stickstoff- oder Phosphorgruppe.		**VIII. Magnesiumgruppe.**		**XII. Bleigruppe.**	
Stickstoff, N	14,0	Magnesium, Mg	24,0	Blei, Pb	207,0
Phosphor, P	31,0			Quecksilber, Hg	200,0
Arsen, As	75,0			Silber, Ag	108,0
Antimon, Sb	122,0			Kupfer, Cu	63,5
				Wismuth, Bi	210,0
				Cadmium, Cd	112,0
IV. Kohlenstoffgruppe.		**IX. Aluminiumgruppe.**			
Kohlenstoff, C	12,0	Aluminium, Al	27,4		
Bor, B	11,0				
Kiesel, Si	28,0				
V. Waserstoffgruppe.					
Wasserstoff, H	1,0				

Da die Atome nicht unendlich kleine Körpertheilchen sind, so müssen sie auch ein bestimmtes Volum haben *(Atomvolum)*. Nun aber ist, wie die Erfahrung lehrt, das Volum der Körper nicht unwandelbar, sondern verändert sich unter verschiedenen Einflüssen, z. B. von Wärme und Druck. Die Atomenlehre erklärt dies dadurch, dass bei solchen Veränderungen nicht die Grösse der Atome selbst, sondern nur ihre Entfernung sich ändert, wie dies die hier folgenden Figuren anschaulich machen.

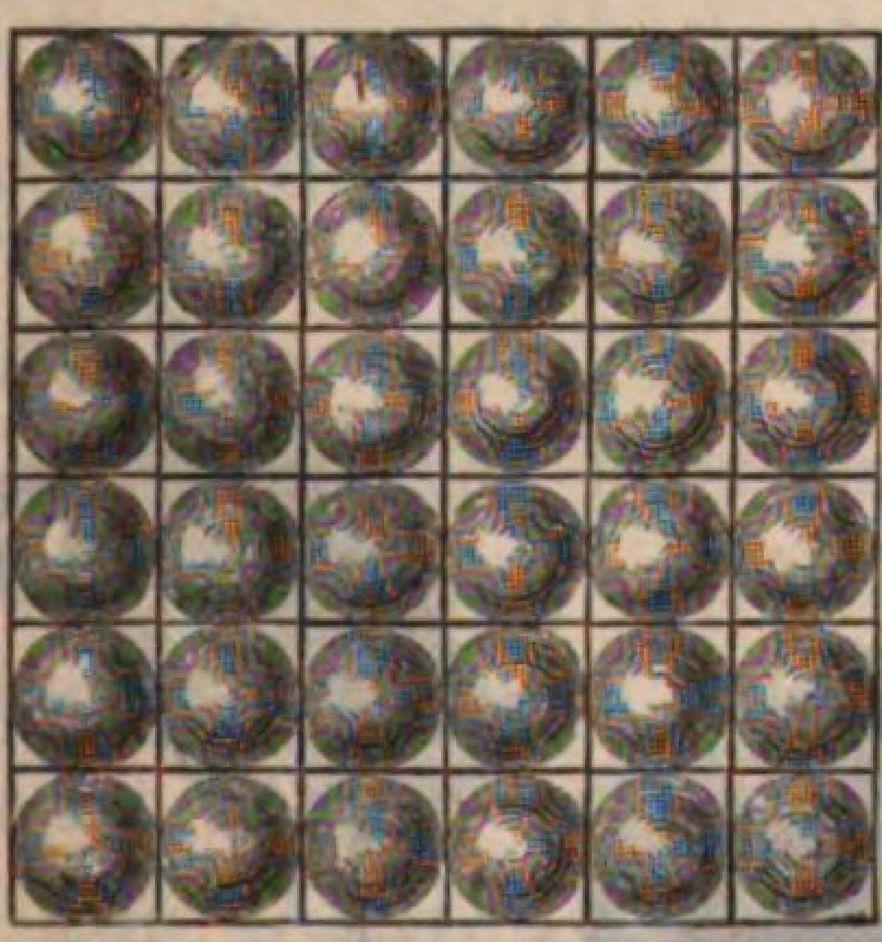


Fig 33.

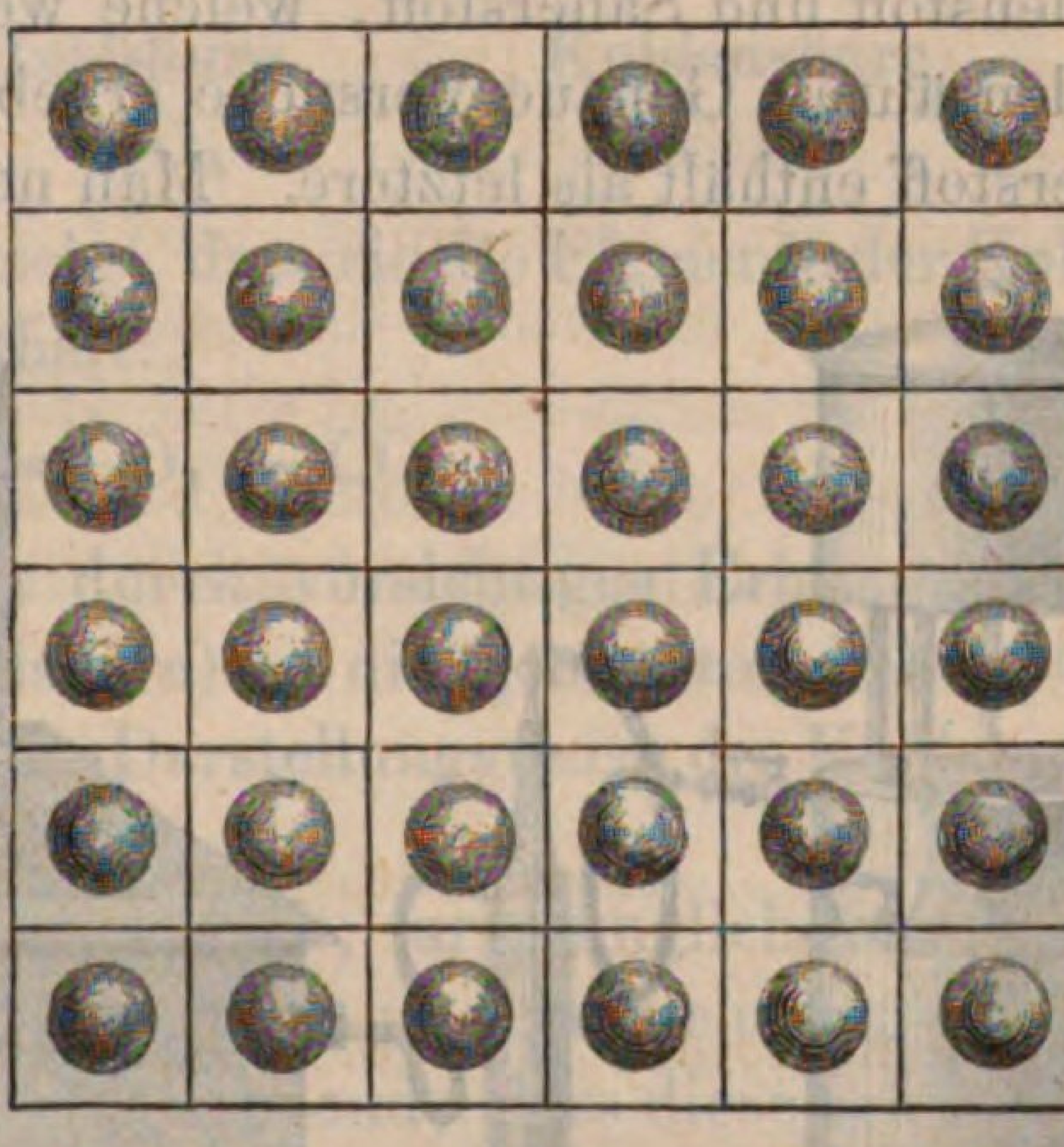


Fig. 34.

Das Atomvolum besteht hiernach aus dem Volum des Atomes plus dem des zugehörigen Raumes. — Bei zusammengesetzten Körpern kann von einem Atomvolum nicht die Rede sein. Statt dessen besitzen sie ein *Molecularvolum*, von welchem dasselbe gilt, was soeben von dem Atomvolum angeführt wurde.

§ 2. Vielfache Verhältnisse. — Oxydationsreihe des Kohlenstoffs. Multiple Oxyde, Sulphide und Chloride.

Die Atomenlehre schliesst die Möglichkeit nicht aus, dass bei der Verbindung zweier Elemente sich auch mehrere Atome des einen mit einem oder mehreren Atomen des anderen vereinigen können. (Wir erkannten bereits, dass im Wasser 2 Atome H mit 1 Atom O verbunden sind.) Hieraus würde folgen, dass zwischen zwei Elementen im Allgemeinen mehrere Verbindungen existiren können. In der That lehrt die Erfahrung, dass dies sehr häufig der Fall ist.

46. Versuch: Man füllt ein Porzellanrohr mit Kohlenstückchen, erhitzt

es der ganzen Länge nach zum Glühen, leitet langsam Sauerstoff hindurch und prüft das austretende Gas mit einem brennenden Spahne (Fig. 35).

Beobachtung: Das Gas entzündet sich, brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme, und eine darüber gehaltene mit Kalkwasser ausgeschwenkte Glocke bedeckt sich im Innern mit einem weissen Beschlage.

Ergebniss: Das Gas ist weder Sauerstoff noch Kohlensäure (weshalb nicht?). Es kann aber nur aus Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen und liefert beim Verbrennen (wie der Beschlag in der Glocke zeigt) Kohlensäure. Folglich ist es eine chemische Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, welche weniger Sauerstoff enthält als die Kohlensäure. Genaue Versuche ergeben, dass es gerade halb soviel Sauerstoff enthält als letztere. Man nennt es

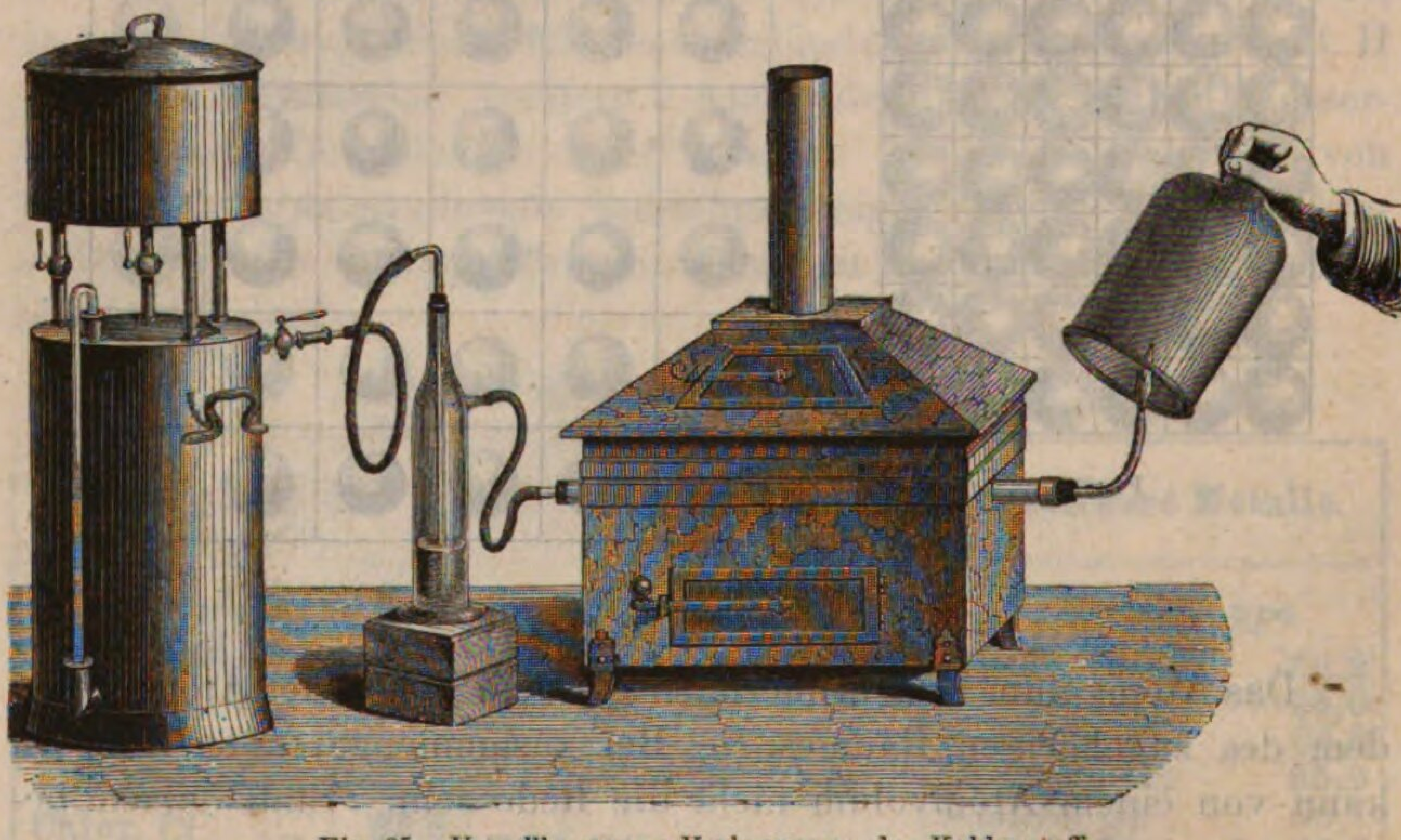


Fig. 35. Unvollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs.

Kohlenoxyd. Es entsteht, wie der Versuch zeigt, wenn Kohle bei ungenügendem Sauerstoff- (oder Luft-) zutritt verbrennt. Farbloses geruchloses Gas, in Wasser unlöslich, giftig, spec. Gew. 0,967, mit hellblauer Flamme zu Kohlensäure verbrennend.

Kohlenoxyd wird im Grossen in *Generatoröfen* erzeugt: Schachtöfen, welche ganz mit Kohle gefüllt sind und mit zur vollkommenen Verbrennung unzureichenden Mengen Luft gespeist werden. Dadurch entsteht ein brennbares Gemenge aus Stickstoff und Kohlenoxyd (und Wasserstoff, da die zur Heizung dienenden Kohlen immer auch Wasserstoff enthalten), welches man durch Röhren beliebig weiter leiten und zur Heizung benutzen kann (Gasfeuerung). In den Siemens'schen *Regenerativöfen* wird das Gas vor der Verbrennung in ökonomisch vortheilhafter Weise stark erhitzt, wodurch man höhere Hitzegrade erzeugen kann als durch gewöhnliche Feuerung.

Oxalsäure. Ausser Kohlenoxyd und Kohlensäure existirt noch

eine dritte Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, die Oxalsäure, deren Sauerstoffgehalt in der Mitte steht zwischen dem der beiden genannten. Es enthalten

Kohlenoxyd	12 Gwthle.	(1 At.)	C + 16	Gwthle.	(1 At.)	O
Oxalsäure	12 „	„	C + 24	„	($1^1/_2$ At.)	O
Kohlensäure	12 „	„	C + 32	„	(2 At.)	O

Da die Atomenlehre die Annahme von Halbatomen nicht zulässt, so sind die Formeln für

Kohlenoxyd	Oxalsäure	Kohlensäure
CO	C_2O_3	CO_2.

Die Formel der Oxalsäure zeigt, dass sie die Elemente der Kohlensäure und des Kohlenoxyds enthält:

$$C_2O_3 = CO_2 + CO.$$

In der That lässt sie sich durch vorsichtiges Erhitzen (besser noch unter Zusatz von Schwefelsäure) in die genannten beiden Gase spalten, worauf sich eine bequeme Darstellungsweise des Kohlenoxyds gründet.

Die *Oxalsäure* oder *Kleesäure*, ursprünglich nur als ein Product des organischen Lebens bekannt und in mehreren Pflanzen *(Oxalis-Acetosella)* so reichlich vorkommend, dass diese scharf sauer schmecken (jetzt aber künstlich im Grossen dargestellt aus Zucker oder Sägespähnen), bildet kleine wasserhelle farblose Krystalle, ist in Wasser löslich, wirkt in grösseren Mengen genossen giftig. Diese Krystalle zerfallen, wenn man sie längere Zeit bei 100⁰ trocknet, zu einem weissen Pulver und verlieren dabei Wasser (Krystallwasser), aber auch der Rückstand giebt bei stärkerem Erhitzen nochmals eine gewisse Menge Wasser ab, und dabei erst zerfällt die Säure in Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Formel der krystallisirten Säure ist $C_2H_2O_4 + 2H_2O$; diese $2H_2O$ gehen bei 100^0 weg und der Rückstand zerfällt bei stärkerem Erhitzen nach der Gleichung

$$C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O.$$

Diese Zersetzung gelingt besonders leicht und glatt, wenn man die Krystalle nicht trocken erwärmt, sondern zuvor mit conc. Schwefelsäure mischt.

Auch andere Elemente gehen mit dem Sauerstoff mehrere Verbindungen ein, doch immer nur nach ganzen Atomen, wie dies folgende Formeln darthun:

N_2O Stickoxydul		MnO Manganoxydul
NO Stickoxyd	Cl_2O Unterchlorige Säure	Mn_2O_3 Manganoxyd
N_2O_3 Salpetrige Säure	Cl_2O_3 Chlorige Säure	MnO_2 Mangansuperox.
NO_2 Untersalpeters.	Cl_2O_5 Chlorsäure	MnO_3 Mangansäure
N_2O_5 Salpetersäure	Cl_2O_7 Ueberchlorsäure	Mn_2O_3 Uebermangans.

Endlich sei erwähnt, dass auch der Schwefel und das Chlor, wie überhaupt sehr viele chemische Elemente, sich mit anderen nicht blos in einem einfachen, sondern auch in einem mehrfachen (vielfachen) Atomverhältniss verbinden können, dass aber diese Verbindungsfähigkeit sehr verschieden und ein allgemeines Gesetz dafür noch nicht aufgefunden worden ist.

Hauptergebniss: Gesetz der constanten Atomgewichte. Die Materie besteht aus Atomen, welche an Substanz und Gewicht verschieden sind. Zur Zeit sind 63 Arten von Atomen bekannt, bei deren jeder die Substanz und das Gewicht unveränderlich sind. Die Atome können sich untereinander in sehr mannigfachen Verhältnissen verbinden, deren Gesetzmässigkeit noch nicht erkannt ist *(vielfache oder multiple Proportionen).*

Nomenclatur: Niedere Oxyde heissen *Oxydule* und *Suboxyde*, höhere *Superoxyde* oder *Hyperoxyde.* Bei den Säuren werden die niedrigeren Oxydationsstufen durch Anhängung der Silbe *„ig"* oder durch Vorsetzung von *„unter"* oder *„hypo"*, die höheren durch Vorsetzung von *„über"* oder *„hyper"* bezeichnet. — Bei den Sulphiden entspricht der Name *Sulphür* dem Oxydul, *Sulphid* dem Oxyd. — Verbindungen von der Zusammensetzung R_2O_3, R_2S_3, R_2Cl_6 pflegt man Sesquioxyde (Sesquisulphide oder -chloride) zu nennen. — Endlich pflegt man die verschiedenen Verbindungsstufen auch durch Vorsetzung der Silben: *„einfach" („mono")*, *„zweifach" („di")*, *„dreifach" („tri")*, *„vierfach" („tetra")*, *„fünffach" („penta")* u. s. w. zu unterscheiden.

Tabelle der wichtigsten Oxyde, Sulphide und Chloride.

Oxyde.	Sulphide.	Chloride.
S_2O_2, Unterschweflige Säure.	—	SCl, Schwefelchlorür.
SO_2, Schweflige Säure.	—	SCl_2, Schwefelchlorid.
SO_3, Schwefelsäure.	—	—
Cl_2O, Unterchlorige Säure.	Siehe Chloride des Schwefels.	—
Cl_2O_3, Chlorige Säure.		—
Cl_2O_5, Chlorsäure.		—
Cl_2O_7, Ueberchlorsäure.		—
Br_2O_5, Bromsäure.	—	—
J_2O_5, Jodsäure.	—	—
N_2O, Stickoxydul.	—	—
NO, Stickoxyd.	—	—
N_2O_3, Salpetrige Säure.	—	—
NO_2, Untersalpetersäure.	—	—
N_2O_5, Salpetersäure.	—	—
P_2O, Unterphosphorige Säure.	—	—
P_2O_3, Phosphorige Säure.	—	PCl_3, Phosphorchlorür.
P_2O_5, Phosphorsäure.	P_2S_5, Phosphorpentasulphid.	PCl_5, Phosphorchlorid.
—	AsS, Arsenmonosulphid.	—
As_2O_3, Arsenige Säure.	As_2S_3, Arsentrisulphid.	$AsCl_3$, Arsenchlorür.
As_2O_5, Arsensäure.	As_2S_5, Arsenpentasulphid.	—
Sb_2O_3, Antimonige Säure.	Sb_2S_3, Antimonsulphür,	$SbCl_3$, Antimonchlorür.
Sb_2O_5, Antimonsäure.	Sb_2S_5, Antimonsulphid.	$SbCl_5$, Antimonchlorid.
CO, Kohlenoxyd.	—	CCl, Kohlenstoffchlorür.
CO_2, Kohlensäure.	CS_2, Schwefelkohlenstoff.	CCl_2, Kohlenstoffchlorid.
C_2O_3, Oxalsäure.	—	CCl_3, „ superchlorür.
—	—	CCl_4, „ superchlorid.
B_2O_3, Borsäure.	—	—
SiO_2, Kieselsäure.	—	$SiCl_4$, Siliciumchlorid.
H_2O, Wasser.	H_2S, Schwelwasserstoff.	HCl, Chlorwasserstoff.
H_2O_2, Wasserstoffsuperoxyd.	—	—
K_2O, Kali (Kaliumoxyd).	K_2S, Einfachschwefelkalium.*	KCl, Chlorkalium.
K_2O_2, Kaliumsuperoxyd.	—	—
Na_2O, Natron (Natriumoxyd).	Na_2S, Einfachschwefelnatrium.*	NaCl, Chlornatrium.
MgO, Magnesia (Magnesiumoxyd).	—	$MgCl_2$, Chlormagnesium.
CaO, Kalk (Calciumoxyd).	CaS, Schwefelcalcium.	$CaCl_2$, Chlorcalcium.
BaO, Baryt (Bariumoxyd).	BaS, Schwefelbarium.	$BaCl_2$, Chlorbarium.
BaO_2, Bariumsuperoxyd.	—	—
SrO, Strontian (Strontiumoxyd).	—	$SrCl_2$, Chlorstrontium.

* Es giebt noch schwefelreichere Verbindungen des Kaliums und Natriums.

Tabelle der wichtigsten Oxyde, Sulphide und Chloride.

Oxyde.	Sulphide.	Chloride.
Al_2O_3, Thonerde (Aluminiumoxyd).	—	Al_2Cl_6, Chloraluminium.
CrO, Chromoxydul.	—	$CrCl_2$, Chromchlorür.
Cr_2O_3, Chromoxyd.	—	Cr_2Cl_6, Chromchlorid.
CrO_3, Chromsäure.	—	—
FeO, Eisenoxydul.	FeS, Einfachschwefeleisen.	$FeCl_2$, Eisenchlorür.
Fe_2O_3, Eisenoxyd.	Fe_2S_3, Anderthalbschwefeleisen.	Fe_2Cl_6, Eisenchlorid.
FeO_3, Eisensäure.	FeS_2, Zweifachschwefeleisen.	—
ZnO, Zinkoxyd.*	ZnS, Schwefelzink.	$ZnCl_2$, Chlorzink.
MnO, Manganoxydul.	MnS, Einfachschwefelmangan.	$MnCl_2$, Manganchlorür.
Mn_2O_3, Manganoxyd.	—	Mn_2Cl_6. Manganchlorid.
MnO_2, Mangansuperoxyd.	MnS_2, Zweifachschwefelmangan.	—
MnO_3, Mangansäure.	—	—
Mn_2O_7, Uebermangansäure.	—	—
CoO, Cobaltoxydul.	CoS, Einfachschwefelkobalt.	$CoCl_2$, Cobaltchlorür.
Co_2O_3, Cobaltoxyd.	—	Co_2Cl_6, Cobaltchlorid.
NiO, Nickeloxydul.	NiS, Einfachschwefelnickel.	$NiCl_2$, Nickelchlorür.
Ni_2O_3, Nickeloxyd	—	Ni_2Cl_6, Nickelchlorid.
UO, Uranoxydul.	—	UCl_2, Uranchlorür.
U_2O_3, Uranoxyd.	—	U_2Cl_6, Uranchlorid.
SnO, Zinnoxydul.	SnS, Einfachschwefelzinn.	$SnCl_2$, Zinnchlorür.
SnO_2, Zinnoxyd.	SnS_2, Zweifachschwefelzinn.	$SnCl_4$, Zinnchlorid.
Au_2O_3, Goldoxyd.	—	$AuCl_3$, Goldchlorid.
PtO, Platinoxydul.	—	$PtCl_2$, Platinchlorür.
PtO_2, Platinoxyd.	—	$PtCl_4$, Platinchlorid.
Pb_2O, Bleisuboxyd.	—	—
PbO, Bleioxyd.	PbS, Schwefelblei.	$PbCl_2$, Bleichlorid.
PbO_2, Bleisuperoxyd.	—	—
Hg_2O, Quecksilberoxydul.	Hg_2S, Quecksilbersulphür.	Hg_2Cl_2, Quecksilberchlorür.
HgO, Quecksilberoxyd.	HgS, Quecksilbersulphid.	$HgCl_2$, Quecksilberchlorid.
Ag_2O, Silberoxyd.	Ag_2S, Schwefelsilber.	$AgCl$, Chlorsilber.
Cu_2O, Kupferoxydul.	Cu_2S, Kupfersulphür.	Cu_2Cl_2, Kupferchlorür.
CuO, Kupferoxyd.	CuS, Kupfersulphid.	$CuCl_2$, Kupferchlorid.
Bi_2O_3, Wismuthoxyd.	—	$BiCl_3$, Wismuthchlorid.
Bi_2O_5, Wismuthsäure.	—	—
CdO, Cadmiumoxyd.	CdS, Cadmiumsulphid.	$CdCl_2$, Cadmiumchlorid.
MoO_3, Molybdänsäure.	—	—
WoO_3, Wolframsäure.	—	—

* Andere Verbindungen von Zn und O existiren nicht.

§ 3. Atomvolum, Molecularvolum.

Die absoluten Atomvolume (absoluten Grössen der Atome einfacher Körper) sind so wenig bekannt, wie die absoluten Atomgewichte. Aber auch die relativen lassen sich ohne Weiteres nicht bestimmen, denn sie sind nicht constant, sondern wandelbar. Sie ändern sich, wie schon erwähnt, für jedes Element mit dem Drucke und der Temperatur. Wenn man daher die Atomvolume der Elemente mit einander vergleichen will, so muss man von vergleichbaren Zuständen ausgehen, am besten vom gasförmigen Zustande und zwar bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Zur Feststellung der Atomgewichte der gasförmigen Elemente H, O und Cl gelangten wir, indem wir mit Hülfe der bekannten specifischen Gewichte die relativen Gewichte gleichgrosser Volume dieser Elementargase berechneten; das heisst aber gar nichts Anderes als: wir gingen dabei von der Annahme aus, dass die Atome dieser Gase gleich gross seien. Nennt man nun kurzweg den Raum, den 1 Atom H einnimmt, *„1 Volum“*, so müssen auch die Atome von O und Cl je 1 Volum einnehmen (natürlich immer unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen). Selbstverständlich ist dann auch das Atom des vierten gasförmigen Elementes N = 1 Volum, oder allgemein:

Die Atome der gasförmigen Elemente sind gleich gross, und die Buchstabensymbole, die zu ihrer Bezeichnung dienen, repräsentiren 1 Volum, also bildlich:

H	O	Cl	N

Hieraus ergiebt sich ohne Weiteres: Die Atomgewichte dieser Elemente stehen im Verhältniss ihrer specifischen Gewichte; denn die Zahlen

	H	O	Cl	N
At. Gew.:	1	16	35,5	14
Spec. Gew.:	0,0693	1,1088	2,46	0,969

sind genau proportional. Die Atomgewichte können also zugleich auch als die specifischen Gewichte gelten und unterscheiden sich von den gewöhnlichen spec. Gewichten nur dadurch, dass für sie das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoff, für die letzteren dagegen das Gewicht von 1 Vol. Luft als Einheit angenommen ist. Da nun die Atomgewichte angeben, wie viel 1 Atom wiegt (bez. auf H), 1 Atom aber = 1 Volum ist, so kann man die Atomgewichte auch *Volumgewichte* nennen, und wir haben den Satz:

Die Volumgewichte der gasförmigen Elemente sind den Atomgewichten derselben gleich.

Dieser Satz gilt nun auch, soweit man es bis jetzt hat erforschen können, für die übrigen Elemente, wenn dieselben durch Wärme in den gasförmigen Zustand übergeführt werden (natürlich immer unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen); doch giebt es hiervon einige Ausnahmen (P, As, Hg und Cd), welche im letzten Abschnitt zu erörtern sind.

Die *absoluten Molecularvolume* (die absoluten Grössen der Moleküle zusammengesetzter Körper) sind ebensowenig bekannt wie die absoluten Atomvolume. Indessen haben sich für die gasförmigen Körper ganz bestimmte Beziehungen zwischen beiden herausgestellt. Schon Anfang dieses Jahrhunderts ist durch GAY-LUSSAC bestimmt nachgewiesen worden, dass die gasförmigen Elemente sich immer in sehr einfachen Volumverhältnissen mit einander verbinden: 1:1 (H und Cl), 2:1 (H und O), 1:3, 2:3 etc., eine Thatsache, die speciell für Salzsäure und Wasser durch unsere elektrolytischen Versuche festgestellt worden ist. Wenn nun die Elementargase im Augenblicke ihrer Verbindung keine Volumveränderungen erlitten, so müsste das Molecularvolum der Verbindung (Productvolum) gleich der Summe der Atomvolume ihrer Bestandtheile sein. Dies ist nun aber, wie derselbe Forscher gezeigt hat, nur dann der Fall, *wenn die Verbindung der Elemente nach gleichen Volumverhältnissen erfolgt*, wie z. B. bei der Salzsäure. Treten dagegen ungleiche Volume zu einer Verbindung zusammen, so ist das Productvolum stets kleiner als die Summe der Elementarvolume. Hierbei hat sich aber das höchst bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass die Productvolume aller zusammengesetzten Gase gleich, und zwar noch einmal so gross als das Atomvolum der einfachen Gase sind, also:

Die Moleküle der gasförmigen Verbindungen sind gleich gross, und die Buchstabensymbole, die zu ihrer Bezeichnung dienen, repräsentiren 2 Volume, also graphisch:

HCl	H_2O	N_2O	N_2O_3	N_2O_5	Cl_2O_7

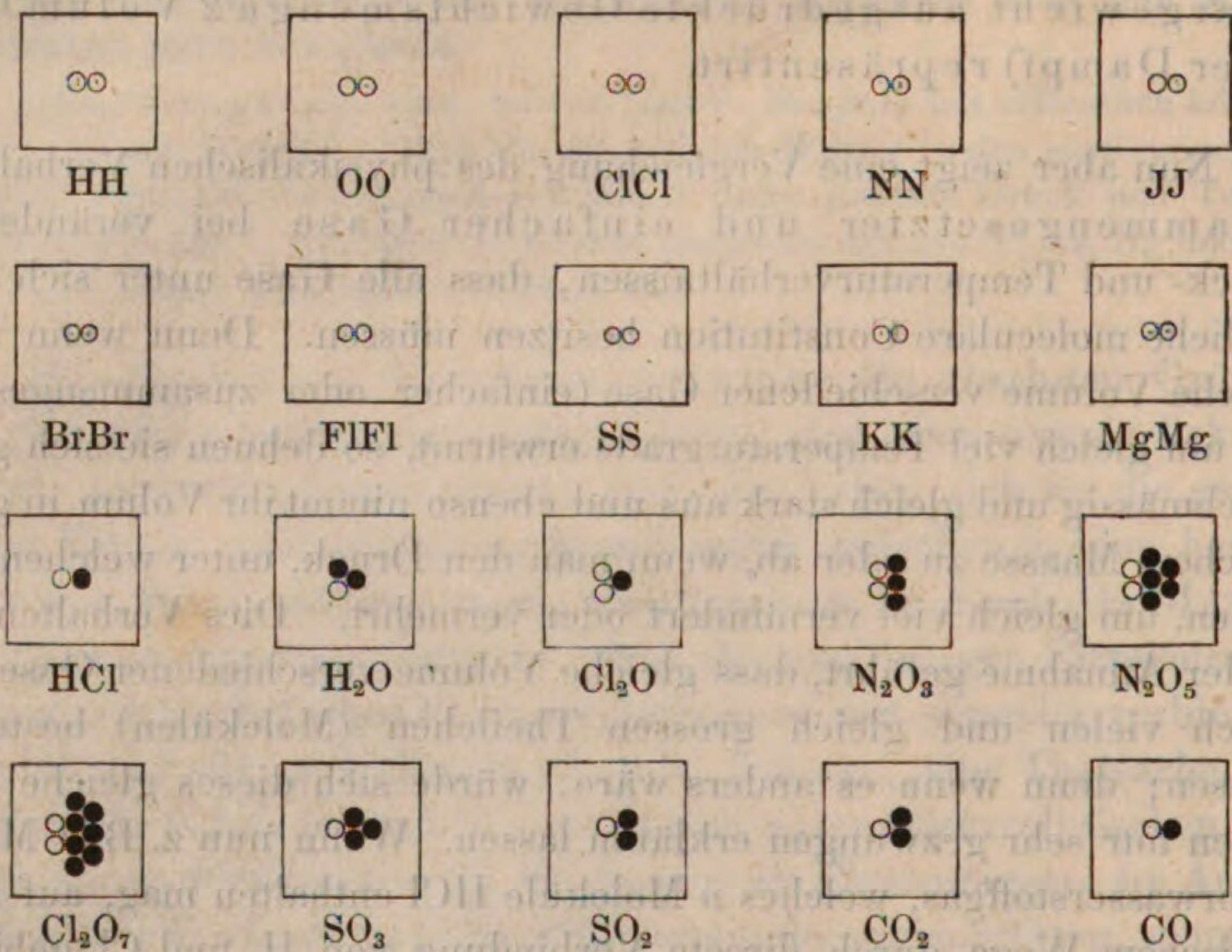
Dieser Satz, dessen Allgemeingültigkeit (auch für feste und flüssige *flüchtige* Verbindungen) durch sehr zahlreiche Versuche im Laufe der Zeit bestätigt worden ist, und welcher im 5. Abschnitte dieses Werkes für einige Verbindungen auf experimentellem Wege dargethan werden soll, bildet eine der wichtigsten Grundlagen der neueren Chemie. Er wird als die sicherste Basis zur Feststellung chemischer Formeln betrachtet. Alle Formeln der neueren Chemie sind also *Molecularformeln*, d. h. *sie sind so gewählt, dass die durch das Mole-*

culargewicht ausgedrückte Gewichtsmenge 2 Volum Gas (oder Dampf) repräsentirt.

Nun aber zeigt eine Vergleichung des physikalischen Verhaltens zusammengesetzter und einfacher Gase bei veränderten Druck- und Temperaturverhältnissen, dass alle Gase unter sich eine ähnliche moleculare Constitution besitzen müssen. Denn wenn man gleiche Volume verschiedener Gase (einfacher oder zusammengesetzter) um gleich viel Temperaturgrade erwärmt, so dehnen sie sich ganz gleichmässig und gleich stark aus und ebenso nimmt ihr Volum in ganz gleichem Maasse zu oder ab, wenn man den Druck, unter welchem sie stehen, um gleich viel vermindert oder vermehrt. Dies Verhalten hat zu der Annahme geführt, dass gleiche Volume verschiedener Gase aus gleich vielen und gleich grossen Theilchen (Molekülen) bestehen müssen; denn wenn es anders wäre, würde sich dieses gleiche Verhalten nur sehr gezwungen erklären lassen. Wenn nun z. B. 1 Maass Chlorwasserstoffgas, welches *n* Moleküle HCl enthalten mag, auf synthetischem Wege durch directe Verbindung von H und Cl gebildet wird, so sind dazu $^1/_2$ Maass H und $^1/_2$ Maass Cl nöthig. Diese letzteren aber müssen, da *n* Moleküle HCl entstehen sollen, je *n* Atome H und *n* Atome Cl enthalten, d. h. in einem ganzen Maass Wasserstoff und Chlor würden 2 *n* Atome H und 2 *n* Atome Cl enthalten sein, oder wenn die Atome zugleich die kleinsten Massentheilchen (die Moleküle) der Elementargase wären, dann würden gleiche Volume Wasserstoff und Chlor je noch einmal so viel kleinste Theilchen enthalten als das gleiche Volum Chlorwasserstoff. Dies aber widerspricht der aus dem Verhalten der Gase gegen Druck und Temperaturveränderungen abgeleiteten Annahme, dass gleiche Gasvolume gleich viele Moleküle einschliessen müssen. Daher bleibt nur die Annahme übrig, dass jedes Molekül Wasserstoff und Chlor aus 2 Atom H resp. Cl bestehen muss, denn nur unter diesen Voraussetzungen sind die Moleküle dieser einfachen Gase ebenso gross, wie die ihres Products, also graphisch:



Diese Beziehungen gelten nun auch für die übrigen gasförmigen Elemente O und N, sowie (mit den obigen Ausnahmen) auch für die Dämpfe der festen oder flüssigen Elemente, und man erhält daher folgende bildliche Zusammenstellung.



Bei Volumveränderungen vergrössert oder verkleinert sich nur der Raum zwischen den eigentlichen Molekülen, diese selbst bleiben unverändert.

Diese Erwägungen führen nun auch zu einer genauen Feststellung der Begriffe Molekül und Atom:

Ein Molekül ist die kleinste Menge eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers, welche im freien Zustande existiren kann; ein Atom dagegen ist die kleinste Menge eines einfachen Körpers, welche sich bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen betheiligen kann.

Man hat demnach auch für die Elemente *Molecularformeln* eingeführt: H_2, Cl_2, O_2, N_2, und diese entsprechen, wie die Molecularformeln der zusammengesetzten Verbindungen, ebenfalls 2 Volumen, daher ergiebt sich allgemein:

Hauptergebniss: Die Moleküle aller Gase und Dämpfe sind gleich gross und die Buchstabensymbole, die zu ihrer Bezeichnung dienen, repräsentiren zwei Volume.

Hieraus leiten sich nun sehr einfache Beziehungen zwischen den Atomgewichten, den Moleculargewichten, den specifischen Gewichten und den absoluten Gewichten der Gase her.

Bezeichnet man mit

a das Atomgewicht, v das Volumgewicht,

m das Moleculargewicht u. s das spec. Gewicht,

so lassen sich folgende Aufgaben lösen:

Erste Aufgabe: Berechnung des specifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe aus dem Atom- oder Moleculargewicht und umgekehrt.

Da das spec. Gew. des Wasserstoffs $= 0{,}0693$ und $a = v = \frac{1}{2} m$; also $m = 2a = 2v$ ist, so hat man

$$s = 0{,}0693 \,.\, a = 0{,}0693 \,.\, v = 0{,}0693 \,.\, \frac{1}{2} m, \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

also
$$v = \frac{1}{2} m = \frac{s}{0{,}0693} = 14{,}44 \,.\, s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1^*)$$

z. B. für Chlor: $a = 35{,}5$, also $s = 2{,}46$ (vgl. S. 60).

für Stickstoff: $a = 14$, *also* $s = 0{,}969$ (vgl. S. 26).

für schwefl. Säure: $m = 64$, also $s = 2{,}22$ (vgl. S. 36).

Diese Beziehungen gelten selbstverständlich auch für Luft. Da für diese s = 1 ist, so ist

$$a = v = 14{,}44 \text{ und } m = 28{,}88.$$

Obgleich man also bei der Luft im eigentlichen Sinne nicht von einem Volum- und Moleculargewicht reden kann, so entsprechen doch die hier gefundenen Zahlen den für die volumetrischen Beziehungen der Gase überhaupt festgestellten Begriffen, d. h. für Luft ist das Volumgewicht (oder spec. Gewicht) bezogen auf Wasserstoff = 14,43 und der dem Moleculargewicht entsprechende Werth ist dann selbstverständlich noch einmal so gross.

Zweite Aufgabe: Berechnung des absoluten Gewichtes der Gase und Dämpfe aus dem Volum.

Man merke:

Ein Liter Luft wiegt 1,2932 Gramm.

Da nun das specifische Gewicht des Wasserstoffs gleich 0,0693 ist, so wiegt 1 Liter Wasserstoff 1,293.0,0693 Grm. = 0,0896 Grm. Mit Hülfe dieser Zahl berechnet sich sogleich das absolute Gewicht eines jeden beliebigen in Litern gemessenen Volums Wasserstoff, indem man die Zahl der Liter mit 0,0896 multiplicirt. Da nun Wasserstoff das leichteste Gas ist, und eben deswegen die Atomgewichte (Volumgewichte) bereits auf dasselbe bezogen werden, so erscheint es ganz natürlich, obige Zahl, welche das absolute Gewicht der Volumeinheit (1 Liter) des leichtesten Gases angiebt, auch als die Gewichtseinheit

für alle Gase anzunehmen. A. W. HOFMANN hat deshalb dafür einen besondern Namen eingeführt: er nennt eine Gewichtsmenge von 0,0896 Grm. *einen Krith* (= Kth) (von κριθή, Gerstenkorn). Also ist

1 Liter Wasserstoff = 0,0896 Grm. = 1 Krith.

Da nun nach dem Obigen die Atomgewichte der gasförmigen Elemente die specifischen Gewichte derselben, bezogen auf Wasserstoff (Volumgewichte) sind, so sind sie auch zugleich die absoluten Gewichte eines Liters, ausgedrückt in Krith; also:

1 Liter	Sauerstoff	= 16 Kth.	= 1,3336 Grm.	
1 „	Chlor	= 35,5 „	= 3,1808 „	
1 „	Stickstoff	= 14 „	= 1,2544 „	

oder für andere Mengen:

x Liter	Sauerstoff	= 16 x Kth.	= 1,3336 x Grm.
x „	Chlor	= 35,5 x „	= 3,1808 x „
x „	Stickstoff	= 14 x „	= 1,2544 x „

Die Molecularformeln der zusammengesetzten Gase, aus denen man ohne Weiteres das Moleculargewicht berechnen kann, entsprechen nun nach dem Obigen 2 Volum. Das Volumgewicht ist also gleich ihrem halben Moleculargewicht, z. B. für Salzsäure, HCl, ist das Moleculargewicht = 36,5, also das Volumgewicht = 18,25, d. h. 1 Volum Salzsäuregas ist 18,25 mal so schwer, als 1 Volum Wasserstoff; demnach

1 Liter Salzsäuregas = 18,25 Kth. = 18,25 . 0,0896 Grm., und
x „ „ = 18,25 x „ = 18,25 . 0,0896 x „

Nennt man daher das Moleculargewicht eines einfachen oder zusammengesetzten Gases m, und bezeichnet man die Constante 0,0896 mit k, so hat für jedes Gas

daraus folgt

$$\left.\begin{aligned} x \text{ Lit.} &= \frac{1}{2}\, k m x \text{ Grm.} \\ x \text{ CC.} &= \frac{1}{2}\, k m x \text{ Mgr.} \\ x \text{ CM.} &= \frac{1}{2}\, k m x \text{ Kgr.} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Diese Regel gilt sowohl für einfache, als auch für zusammengesetzte Gase, wenn man auch für jene das Molekül, welches aus zwei Atomen besteht, in Rechnung stellt.

Hiernach lässt sich nun leicht die oben gestellte Aufgabe lösen. Um nämlich das absolute Gewicht irgend eines einfachen oder zusammengesetzten Gases, wenn dessen Volum, in Litern (Cubikcenti-

metern oder Cubikmetern) ausgedrückt, gegeben ist, zu berechnen, multiplicirt man die Zahl der Liter mit dem halben Moleculargewicht und mit der Constanten k, und man erhält das Gewicht ausgedrückt in Gramm (Milligramm oder Kilogramm), z. B.

Aufgabe: Wieviel wiegen 3,4 Liter Kohlensäure?

Auflösung: $m = 12 + 2 . 16 = 44$, also

$$x = \frac{1}{2} . 44 . 0{,}0896 . 3{,}4 = 6{,}702 \text{ Grm.}$$

Dritte Aufgabe: Berechnung des Volums der Gase und Dämpfe aus dem absoluten Gewicht.

Um diese Aufgabe zu lösen muss man das Volum von 1 Grm. des betreffenden Gases kennen. Dies berechnet sich aber für alle Gase sehr einfach wie folgt. Nach dem Obigen ist:

$$1 \text{ Liter} = \frac{1}{2} km \text{ Grm., also}$$

$$1 \text{ Grm.} = \frac{2}{km} = \frac{2}{0{,}0896 . m} = \frac{22{,}32}{m} \text{ Liter.}$$

Hiernach hat man:

$$\left.\begin{aligned} x \text{ Grm.} &= \frac{22{,}32 . x}{m} \text{ Lit.} \\ x \text{ Mgr.} &= \frac{22{,}32 . x}{m} \text{ CC.} \\ x \text{ Kgr.} &= \frac{22{,}32 . x}{m} \text{ CM.} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Aufgabe: a) Wieviel Liter sind 7,42 Grm. Chlor? b) Wieviel Cubikmeter sind 9,25 Kilogramm Kohlenoxyd?

Auflösung: a) $m = 2 . 35{,}5 = 71$, also:

$$x = \frac{22{,}32 . 7{,}42}{71} = 2{,}333 \text{ Lit.}$$

b) $m = 12 + 16 = 28$, also:

$$x = \frac{22{,}32 . 9{,}25}{28} = 7{,}374 \text{ CM.}$$

Besonders zu beachten ist der Fall, wenn es sich darum handelt, zu berechnen, welchen Raum 1 Molekül eines Gases, ausgedrückt in Gramm (Milligramm oder Kilogramm) einnimmt. Dann wird $x = m$, und da $\frac{22{,}32 . m}{m} = 22{,}32$ ist, so hat man:

$$\left.\begin{array}{l} m \text{ Grm.} = 22{,}32 \text{ L.} \\ m \text{ Mgr.} = 22{,}32 \text{ CC.} \\ m \text{ Kgr.} = 22{,}32 \text{ CM.} \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3^*)$$

Daraus ergiebt sich der allgemeine Satz:

Diejenige Gewichtsmenge irgend eines Gases oder Dampfes, welche seiner Molecularformel, ausgedrückt in Gramm, resp. Milligramm oder Kilogramm, entspricht, ist immer gleich 22,32 Liter, resp. Cubikcentimeter oder Cubikmeter.

Also:	71 Grm.	Chlor		
	32 „	Sauerstoff		
	64 „	Schweflige Säure	=	22,32 Lit.
	44 „	Kohlensäure		
	30 „	Stickoxyd		

Dies Ergebniss ist eine nothwendige Consequenz des Salzes, welcher als Grundlage dieser Rechnung gedient hat: dass die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Gase gleich gross sind.

Alle hier entwickelten Beziehungen zwischen Volum und Gewicht der Gase gelten, wie mehrfach erwähnt wurde, nur für bestimmte Druck- und Temperaturverhältnisse. Als *Normaldruck* nimmt man in der Regel den Druck einer Atmosphäre = 760 Mm., als *Normaltemperatur* 0° C. an. Die Constante 0,0896 Grm. (= 1 Krith) und alle daraus abgeleiteten Werthe, also u. A. auch die Zahl 22,32 Lit., haben nur unter diesen Voraussetzungen Giltigkeit. Aendert sich die Temperatur oder der Druck oder beide, so ändert sich auch das Volumen und zwar nach folgenden Gesetzen:

1. **Gay-Lussac'sches Gesetz:** Einfluss der Temperatur. Alle Gasarten dehnen sich bei unverändertem Druck gleich stark und gleichmässig aus und zwar für jeden Grad der 100-theiligen Scala um 0,003665 oder $^1/_{273}$ desjenigen Volumens, welches sie bei 0° einnehmen (die Zahl 0,003665 wird mit α bezeichnet und heisst der *Ausdehnungscoefficient* der Gase). Hat man also ein Volum V_0, gemessen bei dem Druck p, und der Temperatur 0° und erwärmt dasselbe auf t^0, während der Druck unverändert $= p$ bleibt, so dehnt es sich auf ein neues Volum V_1 aus, welches gleich dem ursprünglichen Volum plus der durch die Temperaturerhöhung von t^0 bewirkten und mit Hülfe des Ausdehnungscoefficienten zu berechnenden Ausdehnung ist.

$$V_1 = V_0 + V_0 \cdot \alpha t = V_0 (1 + \alpha t)$$

also

$$V_0 = V_1 \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Erwärmt man dasselbe Volum V_0 auf t_2^0, so entsteht ein neues Volum V', welches in derselben Weise berechnet $= V_0 (1 + \alpha t_2)$ ist; also

$$V_0 = V' \cdot \frac{1}{1 + \alpha t_2}.$$

Durch Combination beider Gleichungen erhält man die dritte:

$$V' = V_1 \cdot \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1} \quad \dots\dots\dots \quad (a)$$

Mit Hülfe dieser Gleichung reducirt man jedes Gasvolum von einer Temperatur auf die andere, z. B.:

Aufgabe: Wieviel Raum nehmen 6 Lit. Wasserstoff, gemessen bei 18°, ein, wenn dieselben bis auf 100° erwärmt werden?

Auflösung: $V' = 6$; $t_2 = 18$; $t_1 = 100$.

$$V' = 6 \cdot \frac{1 + 0{,}003665 \cdot 100}{1 + 0{,}003665 \cdot 18} = 7{,}69 \text{ Lit.}$$

2. Mariotte'sches Gesetz: Einfluss des Druckes. Die Volume der Gase stehen bei unveränderter Temperatur im umgekehrten Verhältniss zu den auf denselben lastenden Drucken. Wird daher das Volum V', welches ebenso wie das Volum V_1 für den Druck p_1 gilt, einem anderen Druck p_2 ausgesetzt, so nimmt es ein neues Volum V_2 an, nach der Proportion:

$$V' : V_2 = p_2 : p_1; \text{ also}$$

$$V_2 = V' \cdot \frac{p_1}{p_2} \quad \dots\dots\dots \quad (b)$$

Mit Hülfe dieser Gleichung reducirt man jedes Gasvolum von irgend einem Druck auf einen anderen, z. B.:

Aufgabe: Welchen Raum nehmen 6 Lit. Luft gemessen bei 720 Mm., ein, wenn der Druck auf 700 Mm. sinkt?

Auflösung: $V' = 6$; $p_1 = 720$; $p_2 = 700$

$$V_2 = 6 \cdot \frac{720}{700} = 6{,}17 \text{ Lit.}$$

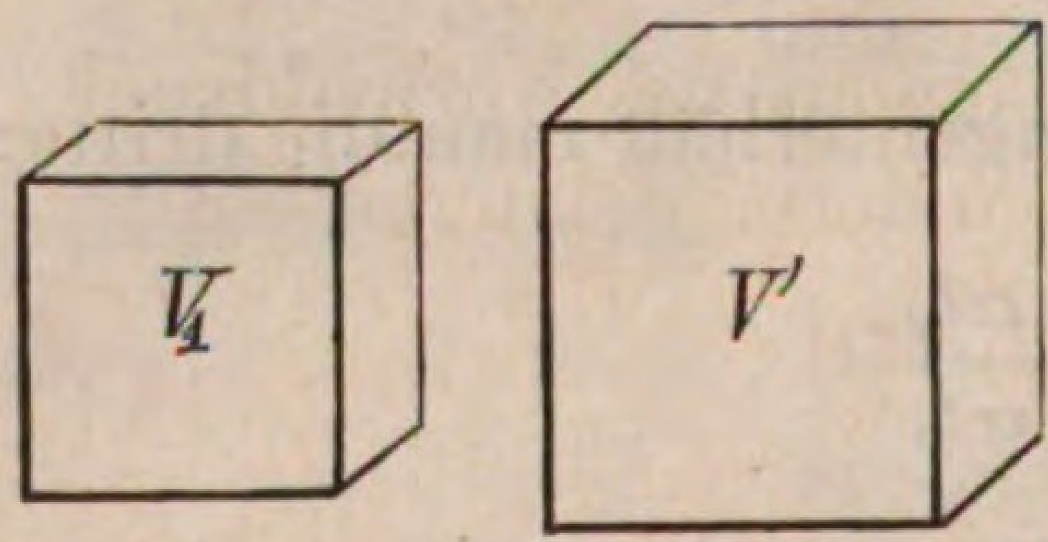
Diese Verhältnisse werden durch folgende bildliche Darstellungen veranschaulicht:

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

GAY-LUSSAC.

Gleicher Druck p_1

$t_1{}^0$ $t_2{}^0$



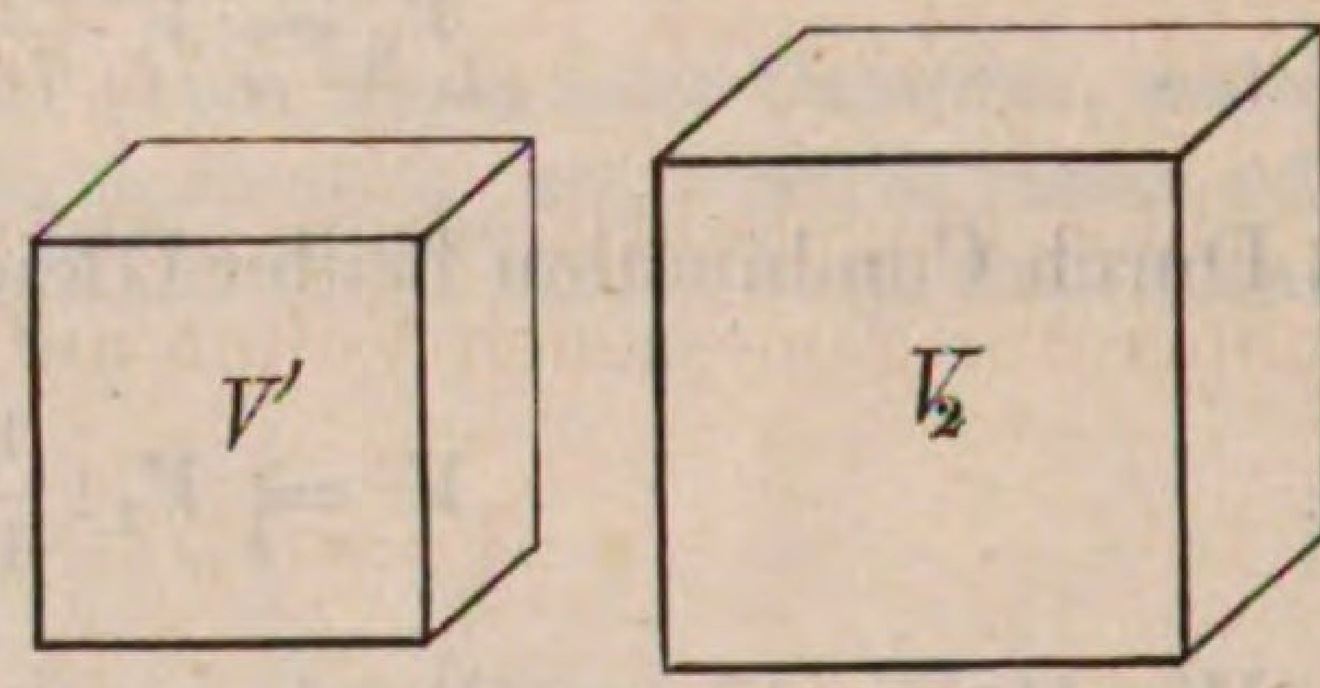
V_1 $\quad V_1 \dfrac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1}$

$$V' = V_1 \cdot \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1}$$

MARIOTTE.

Gleiche Temperatur t_2

p_1 p_2



V' $\quad V' \cdot \dfrac{p_1}{p_2}$

$$V_2 = V' \cdot \frac{p_1}{p_2}$$

Durch Substitution erhält man aus den Gleichungen (a) u. (b): die

Allgemeine Reductionsgleichung für Gase.

$$V_2 = V_1 \frac{(1 + \alpha t_2) p_1}{(1 + \alpha t_1) p_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Dieselbe dient zur Reduction eines jeden Gasvolumens V_1, gemessen bei t_1 und p_1, auf ein anderes Volum V_2, gemessen bei t_2 und p_2.

Aufgabe: Reducire 250 CC. Wasserstoff, gemessen bei 28⁰ und 743 Mm., auf 10⁰ und 720 Mm.

Auflösung: $V_1 = 250$ CC.; $p_1 = 743$ Mm.; $t_1 = 28^0$; $p_2 = 720$ Mm.; $t_2 = 10^0$, also

$$V_2 = 250 \cdot \frac{(1 + 0{,}003665 \,.\, 10)\, 743}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 28)\, 720} = 242{,}54 \text{ CC.}$$

Aufgabe: Reducire 120 Lit. Kohlensäure, gemessen bei 190⁰ u. 513 Mm., auf —20⁰ und 710 Mm.

Auflösung: $V_1 = 120$; $p_1 = 513$; $t_1 = 190$; $p_2 = 710$; $t_2 = -20$

$$V_2 = 120 \cdot \frac{(1 - 0{,}003665 \,.\, 20)\, 513}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 190)\, 710} = 47{,}36 \text{ Lit.}$$

Ein besonderer Fall, der bei derartigen Rechnungen vorkommt, ist der, wenn es sich darum handelt, ein bei einer beliebigen Temperatur t und unter einem beliebigen Druck p gemessenes Gasvolum V auf Normaldruck und Normaltemperatur zu reduciren. Dann wird

$p_1 = p$, $t_1 = t$, $p_2 = 760$ und $t_2 = o$. Nennt man daher das in dieser Weise reducirte Volumen V_0, so ist die

Reductionsgleichung für Gase auf Normaldruck und -Temperatur:

$$V_0 = V \cdot \frac{(1 + \alpha \cdot 0)\, p}{(1 + \alpha \cdot t)\, 760} = \frac{V \cdot p}{(1 + \alpha t)\, 760} \quad . \; . \quad (4^*)$$

Oder umgekehrt, wenn man von einem bei Normaldruck und -Temperatur gemessenen Volum auf ein anderes gelangen will:

$$V = V_0 \frac{(1 + \alpha t)\, 760}{p} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4^{**})$$

Aufgabe: Reducire 250 CC. Wasserstoff, gemessen bei 28° und 743 Mm. auf Normaldruck und -Temperatur.

Auflösung: $V = 250$; $t = 28$; $p = 743$.

$$V_0 = \frac{250 \cdot 743}{(1 + 0{,}003665 \cdot 28)\, 760} = 221{,}65 \text{ CC.}$$

Aufgabe: Reducire 68 Lit. Kohlensäure, gemessen bei —16° u. 820 Mm. auf Normaldruck und -Temperatur.

Auflösung: $V = 68$; $t = -16$; $p = 820$.

$$V_0 = \frac{68 \cdot 820}{(1 - 0{,}003665 \cdot 16)\, 760} = 86{,}32 \text{ Lit.}$$

Aufgabe: Reducire 80 L. von 0° und 760 Mm. auf 20° und 950 Mm.

Auflösung: $V = 80$; $t = 20$; $p = 950$

$$V_1 = 80 \frac{(1 + 0{,}003665 \cdot 20)\, 760}{950} = 93{,}27 \text{ Lit.}$$

Aus Gleichung (1) leiten sich noch die folgenden beiden ab:

$$p_2 = p_1 \frac{V_1\,(1 + \alpha t_2)}{V_2\,(1 + \alpha t_1)} \cdot \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

$$t_2 = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{V_2\, p_2}{V_1\, p_1}\,[1 + \alpha t_2] - 1\right) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Durch (2) berechnet man den Druck auf den ein bei p_1 und t_1 abgemessenes Volum V_1 gebracht werden muss, damit es bei t_2 das Volum V_2 annimmt, z. B.

Aufgabe: Auf welchen Druck müssen 50 Lit. Luft, gemessen bei 22° und 753 Mm. gebracht werden, wenn dieselben bei 0° 30 Lit. betragen sollen?

Auflösung: $V_1 = 50$; $t_1 = 22$; $p_1 = 753$; $V_2 = 30$; $t_2 = 0$

$$p_2 = 753 \frac{50\,(1 + 0{,}003665 \cdot 0)}{30\,(1 + 0{,}003665 \cdot 22)} = 1161 \text{ Mm.} = 1{,}528 \text{ Atm.}$$

Durch (3) berechnet man die Temperatur, auf die ein bei t_1 und p_1 gemessenes Volum V_1 gebracht werden muss, wenn es bei p_2 zu V_2 werden soll.

Aufgabe: Man hat 100 Lit. Wasserstoff, gemessen bei 20° und 650 Mm.; wie stark muss man das Gas erwärmen, damit es bei 760 Mm. ein Volum von 180 Lit. einnimmt?

Auflösung: $V_1 = 100$; $t_1 = 20$; $p_1 = 650$; $V_2 = 180$; $p_2 = 760$.

$$t_2 = 272{,}85 \left(\frac{760 \,.\, 180}{650 \,.\, 100} [1 + 0{,}003665 \,.\, 20] - 1\right) = 343^0.$$

Aufgabe: Um wieviel Grad muss man ein bei 0° gemessenes Gasvolumen erwärmen, wenn es bei gleich bleibendem Druck das doppelte Volum annehmen soll?

Auflösung: $V_1 = 1$; $t_1 = 0$; $p_1 = p_2 = 1$; $V_2 = 2$.

$$t_2 = 272{,}85\,(2 - 1) = 272{,}85 \left(\frac{1 \,.\, 2}{1 \,.\, 1} [1 + 0{,}003665 \,.\, 0] - 1\right) = 272{,}85^0.$$

Ein jedes Gas dehnt sich also, wenn es um 272,85° oder rund 273° erwärmt wird, auf sein doppeltes Volum aus.

Ein besonderes Interesse gewährt noch die Lösung folgender:

Aufgabe: Welches Volum nimmt ein bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur gemessenes Gas ein, wenn es auf —273° abgekühlt wird?

Auflösung: Hierzu dient Gleichung (1): $t_2 = -273^0$.

$$V_2 = V_1 \,.\, \frac{(1 - 0{,}003665 \,.\, 273)\, p_1}{(1 + 0{,}003665 \,.\, t_1)\, p_2} = 0;$$

denn der Factor (1 — 0,003665 . 273) ist = 1 — 1 = 0, d. h. wenn ein Gas bis auf —273° abgekühlt wird, so verschwindet sein Volum gänzlich. Man nennt daher —273° den absoluten Nullpunkt der Temperatur und bezeichnet ihn mit T.

Einfluss der Feuchtigkeit: Da beim Messen der Gase in der Regel die Feuchtigkeit nicht zu vermeiden ist, und dieselben in Folge dessen Wasserdampf aufnehmen, so wird der Druck dadurch vergrössert. Man erhält also den wahren Druck des Gases, indem man die Tension des Wasserdampfes w von p_1 oder p_2, jenachdem das gegebene oder das gesuchte Volum feucht ist, abzieht. Diese Tension steigt mit der Temperatur und mit dem Sättigungsgrade. Die Maximalspannungen finden sich für die Temperaturgrade zwischen — 32° und + 52° in der folgenden Tabelle

zusammengestellt. Geringere Sättigungsgrade pflegt man in Procenten dieser Maximalspannungen auszudrücken. Demnach ist beispielsweise für volle Dampfsättigung bei $+40^0$ $w = 55{,}0$ Mm., für 64-procentige Sättigung $w = \frac{55{,}0 \,.\, 64\,.}{100}$.

Tensionen des Wasserdampfes w bei verschiedenen Temperaturen.

t^0	w	t^0	w	t^0	w	t^0	w
— 32	0,3	+ 2	5,2	+ 19	16,3	+ 36	44,3
— 30	0,4	+ 3	5,6	+ 20	17,4	+ 37	46,7
— 25	0,6	+ 4	6,0	+ 21	18,5	+ 38	49,4
— 20	0,9	+ 5	6,5	+ 22	19,7	+ 39	52,1
— 15	1,4	+ 6	6,9	+ 23	20,9	+ 40	55,0
— 10	2,1	+ 7	7,4	+ 24	22,2	+ 41	58,0
— 9	2,3	+ 8	7,9	+ 25	23,6	+ 42	61,1
— 8	2,5	+ 9	8,5	+ 26	25,0	+ 43	64,4
— 7	2,7	+ 10	9,1	+ 27	26,5	+ 44	67,8
— 6	2,8	+ 11	9,8	+ 28	28,1	+ 45	71,4
— 5	3,1	+ 12	10,4	+ 29	29,8	+ 46	75,2
— 4	3,4	+ 13	11,2	+ 30	31,6	+ 47	79,1
— 3	3,6	+ 14	11,9	+ 31	33,5	+ 48	83,2
— 2	3,9	+ 15	12,7	+ 32	35,4	+ 49	87,5
— 1	4,2	+ 16	13,5	+ 33	37,5	+ 50	92,0
0	4,5	+ 17	14,4	+ 34	39,6	+ 51	96,6
+ 1	4,9	+ 18	15,3	+ 35	41,9	+ 52	101,5

Aufgabe: Man hat 100 Lit. mit Wasserdampf gesättigter Luft gemessen bei 36^0 und 722,5 Mm.; welches ist das wahre Volum reducirt auf Normaldruck und -Temperatur.

Auflösung: Gleichung (4*): $V_1 = 100$; $t_1 = 36$; $p_1 = 722{,}5$; $w = 44{,}3$; $p_1 - w = 678{,}2$; $t_2 = 0$ und $p_2 = 760$.

$$V_0 = \frac{100 \,.\, 678{,}2}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 36)\; 760} = 78{,}83 \text{ Lit.}$$

Aufgabe: Wieviel Raum nehmen 50 CM. Luft, gemessen bei 0 und 760, ein, wenn sie bei 18^0 und 650 Mm. völlig mit Wasserdampf gesättigt werden?

Auflösung: Gleichung (4**): $V_0 = 50$; $t = 18$; $p = 650$; $w = 15{,}3$; $p - w = 634{,}7$.

$$V — 50 \,.\, \frac{(1 + 0{,}003665 \,.\, 18) \,.\, 760}{634{,}7} = 63{,}945 \text{ L.}$$

Aufgabe: Reducire 60 Lit. Luft, zu 24 p. c. mit Wasserdampf gesättigt, gemessen bei 28° und 600 Mm. auf 8° und 700 Mm.

Auflösung: Gleichung (4): $V_1 = 60$; $t_1 = 28$; $p_1 = 608$; $w = \frac{28{,}1 \,.\, 24}{100} = 6{,}7$; $t_2 = 8$; $p_2 = 700$.

$$V_2 = 60 \,.\, \frac{(1 + 0{,}003665 \,.\, 8)\; 601{,}3}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 28)\; 700} = 48{,}114 \text{ Lit.}$$

Aufgabe: Wieviel Raum nehmen 20 Lit. Luft, völlig trocken bei 4° und 710 Mm. gemessen, ein, wenn sie, zu 18 p. c. mit Feuchtigkeit gesättigt, bei 22° und 680 Mm. gemessen werden?

Auflösung: Gleichung (4): $V_1 = 20$; $t_1 = 4$; $p_1 = 710$; $t_2 = 22$; $p_2 = 680$; $w = \frac{19{,}7 \,.\, 18}{100} = 3{,}5$.

$$V_2 = 20 \,.\, \frac{(1 + 0{,}003665 \,.\, 22)\; 710}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 4)\; 676{,}5} = 22{,}35 \text{ Lit.}$$

Specifisches Gewicht unter Nichtnormalverhältnissen: Da die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe, wie oben bereits erwähnt, für Normaldruck und Normaltemperatur gelten, so müssen sie, wenn Druck und Temperatur sich ändern und jene Beziehung auf normale Verhältnisse bleiben soll, andere Werthe annehmen. Nun sind die Dichtigkeiten (specifischen Gewichte) den Volumen umgekehrt proportional: $s_1 : s_2 = V_2 : V_1$, oder, wenn man nach Gleichung (1) den Werth von V_2 substituirt:

$$s_1 : s_2 = V_1 \,.\, \frac{(1 + \alpha t_2)\, p_1}{(1 + \alpha t_1)\, p_2} : V_1;$$

woraus:

$$s_2 = s_1 \,.\, \frac{(1 + \alpha t_1)\, p_2}{(1 + \alpha t_2)\, p_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Aufgabe: Wie gross ist das specifische Gewicht des Sauerstoffs bei 20° und 730 Mm., bezogen auf Luft von Normaldruck und -Temperatur?

Auflösung: $s_1 = 1{,}1088$; $t_1 = 0$; $p_1 = 760$; $t_2 = 20$; $p_2 = 730$.

$$s_2 = 1{,}1088 \,.\, \frac{(1 + 0{,}003665 \,.\, 0)\; 730}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 20)\; 760} = 0{,}9922.$$

Aufgabe: Wie gross ist das spec. Gewicht eines Gases, bezogen auf Normaldruck und Temperatur, wenn dasselbe bei 14,4° und 220 Mm. = 0,743 gefunden wurde?

Auflösung: $s_1 = 0{,}743$; $t_1 = 14{,}4$; $p_1 = 220$; $t_2 = 0$; $p_2 = 760$.

$$s_2 = 792 \,.\, \frac{(1 + 0{,}003665 \,.\, 14{,}4) \,.\, 760}{(1 + 0{,}003665 \,.\, 0) \,.\, 220} = 1{,}00054.$$

§ 4. Repetition.

233. Erkläre die Ausdrücke: Atom und Molekül, Atomgewicht und Molekulargewicht, Atomvolum und Molekularvolum. 234. Weshalb ist die Annahme von Atomen nöthig?

235. Welche Bedeutung haben die chemischen Symbole? 236. Repetition der Symbole und Atomgewichte: Ordne jene a) nach Gruppen, b) nach dem Alphabet, diese a) nach Gruppen, b) nach der Grösse aufsteigend und absteigend.

237. Beschreibe und unterscheide die Kohlensäure und das Kohlenoxyd. 238. In welcher Beziehung stehen beide zum menschlichen Organismus? 239. Bei welcher Art von Verbrennung entsteht Kohlensäure resp. Kohlenoxyd? 240. Welche nützliche Verwendung findet das Kohlenoxyd?

241. Was sind multiple Proportionen? Welche beiden Gesetze regeln die chemischen Verbindungen und welches ist das umfassendere? 242. Repetition der multiplen Oxyde, Sulphide und Chloride. 243. Ordne die Oxyde nach allgemeinen Formeln:

$$R_2O,\ RO(R_2O_2),\ R_2O_3,\ RO_2,\ R_2O_5,\ RO_3,\ R_2O_7.$$

244. Unter welchen dieser Formeln finden sich die meisten Säuren, unter welchen die meisten Oxyde (Basen)? 245. Welches sind die gebräuchlichsten Benennungen zur Unterscheidung der höheren Oxyde von den niedrigeren? 246. Lässt sich aus dem Namen eines Oxydes (Sulphides, Chlorides) in der Regel schon auf die Zusammensetzung desselben schliessen oder nicht?

247. Nenne	Oxydule	von	der	Formel	R_2O	Unter Angabe der Gruppen.
„	Oxyde	„	„	„	R_2O	
„	Sulphide	„	„	„	R_2S	
„	Suboxyde	„	„	„	R_2O	
„	Oxydule	„	„	„	RO	
„	Oxyde	„	„	„	RO	
„	Sulphide	„	„	„	RS	
„	Chloride	„	„	„	RCl	
„	Oxyde	„	„	„	RO_2	
„	Chlorüre	„	„	„	RCl_2	
„	Oxyde	„	„	„	R_2O_3	
„	Sulphide	„	„	„	R_2S_3	
„	Chloride	„	„	„	R_2Cl_6	
„	Chloride	„	„	„	RCl_4	
„	Superoxyde	„	„	„	R_2O_2, RO_2	

Nenne	Unter-ige Säuren	von der Formel	R_2O
„	-ige Säuren	„ „ „	R_2O_3
„	Säuren	„ „ „	R_2O_3
„	-ige Säuren	„ „ „	RO_2
„	Unter-ige Säuren	„ „ „	RO_2
„	Säuren	„ „ „	RO_2
„	Säuren	„ „ „	R_2O_5
„	Sulphide	„ „ „	R_2S_5
„	Säuren	„ „ „	RO_3
„	Ueber-Säuren	„ „ „	R_2O_7

Unter Angabe der Gruppen.

248. Löse folgende Aufgaben durch Kopfrechnung: a) Die proc. Zusammensetzung der unterschwefligen Säure, b) der schwefligen Säure, c) der Schwefelsäure, d) der Bromsäure, e) des Stickoxyduls, f) des Stickoxyds, g) der arsenigen Säure, h) der Arsensäure, i) des Kohlenoxyds, k) der Kohlensäure, l) der Oxalsäure, m) der Kieselsäure, n) des Kalks, o) der Magnesia, p) des Eisenoxyds, q) des Eisenoxyduls, r) des Quecksilberoxyds, s) des Schwefelkohlenstoffs, t) des Schwefelwasserstoffs, u) des Schwefelcalciums, w) des Einfach-Schwefeleisens, x) des Anderthalb-Schwefeleisens, y) des Quecksilbersulphids, z) des Schwefelsilbers.

249. Welche einfachen Beziehungen stellen sich zwischen dem Molecularvolum der zusammengesetzten Gase und dem Atomvolum der Elemente heraus? 250. Wie verhält sich das Molekül der Elemente zu dem Atom und das Moleculargewicht zu dem Atomgewicht derselben? 251. Was sind Molecularformeln?

252. Wieviel wiegt ein Liter Luft, 253. Wieviel 1 Liter Wasserstoff? 254. Wie berechnet man das spec. Gewicht eines Gases aus dem Atom-(Volum-) resp. Moleculargewicht und umgekehrt. 255. Wie heisst die Formel hierfür? 256. Wie findet man das absolute Gewicht eines Gases aus dem Volum? 257. Wie heissst die Formel dafür? 258. Wie berechnet man das Volum eines Gases aus dem absoluten Gewicht und wie heisst die Formel hierfür? 259. Welchen Raum nimmt diejenige Menge eines jeden Gases ein, welche seinem Moleculargewicht, in Gramm ausgedrückt, entspricht. 260. Wie lautet das GAY-LUSSAC'sche Gesetz? 261. Wie lautet das MARIOTTE'sche Gesetz und welche Formel ist ein Ausdruck für beide Gesetze vereint?

VIERTES CAPITEL.

Indirecte Darstellung von Oxyden, Sulphiden und Chloriden.

Im Allgemeinen lassen sich Oxyde, Sulphide und Chloride in einander umwandeln, d. h. man kann Oxyde aus Sulphiden und Chloriden, Sulphide aus Oxyden und Chloriden und Chloride aus Oxyden und Sulphiden darstellen. In einzelnen Fällen gelingen diese Umwandlungen leicht, in anderen schwieriger, in noch anderen gar nicht.

Es giebt hierzu zwei Methoden:

1. Einwirkung der Elemente: Sauerstoff, Schwefel, Chlor auf die entsprechenden binären Verbindungen, also:

a) O	auf RS	und	O	auf	RCl.
b) S	„ RO	„	S	„	RCl.
c) Cl	„ RO	„	Cl	„	RS.

2. Einwirkung der Wasserstoffverbindungen jener Elemente: Wasserstoffoxyd (Wasser), Wasserstoffsulphid (Schwefelwasserstoff) und Wasserstoffchlorid (Salzsäure) auf die betreffenden binären Verbindungen, also:

a) H_2O	auf RS	und	H_2O	auf	RCl.
b) H_2S	„ RO	„	H_2S	„	RCl.
c) HCl	„ RO	„	HCl	„	RS.

Von den sehr zahlreichen Reactionen, die hiernach möglich sind, sollen im Folgenden nur einige der wichtigsten besprochen werden.

§ 1. Einwirkung der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Chlor.

Hier giebt es zwei Fälle: Entweder das einwirkende Element (E) treibt das in der binären Verbindung enthaltene (E′) einfach aus und verbindet sich mit dem darin enthaltenen Radical (R):

$$E + RE' = RE + E';$$

oder ein Theil des einwirkenden Elementes E treibt das in der Verbindung enthaltene E′ aus und verbindet sich wie vorher mit dem Radical, zugleich aber verbindet sich das ausgetriebene Element E′ mit dem anderen Theile des einwirkenden E:

$$2E + RE' = RE + EE'.$$

Der erste Fall wird eintreten, wenn E zu E′ unter den obwaltenden Versuchsbedingungen keine Verwandtschaft hat, der zweite Fall dagegen, wenn eine solche Verwandtschaft statthat.

a. Sauerstoff auf Sulphide und umgekehrt Schwefel auf Oxyde.

47. Versuch: Schwefelzink (künstlich dargestellt oder natürliche Zinkblende) wird in einem Rohre, welches mit einer Gasableitungsvorrichtung versehen ist, erhitzt und Sauerstoff darüber geleitet.

Beobachtung: Das Sulphid verbrennt funkensprühend mit schwach bläulicher Flamme unter Entwicklung von schwefliger Säure und Hinterlassung von weissem Zinkoxyd.

Ergebniss: Ein Theil des Sauerstoffs treibt den Schwefel aus, oxydirt das Zink und ein anderer oxydirt sogleich den freiwerdenden Schwefel. Dies ist der zweite der oben angeführten Fälle: *doppelte Addition:*

$$3O + ZnS = ZnO + SO_2.$$

Ebenso verhalten sich: *Schwefelblei, Schwefelzinn, Schwefelkupfer, Schwefelmangan, Schwefelcobalt* und *Schwefelnickel.* Alle oxydiren sich in der Glühhitze unter Einwirkung von freiem Sauerstoff mehr oder weniger leicht zu Metalloxyd und schwefliger Säure. Wendet man nicht Sauerstoff, sondern atmosphärische Luft an, so werden die Sulphide ebenfalls durch doppelte Addition in Metalloxyde und schweflige Säure umgewandelt, jedoch selbstverständlich mit weit geringerer Lebhaftigkeit.

Dieser Process hat in der Metallurgie eine grosse Bedeutung. Da nämlich zahlreiche Erze, aus denen man die schweren Metalle gewinnt, Sulphide sind (Glanze, Kiese, Blenden, z. B. Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende), die Sulphide aber, wie früher erwähnt, direct nur schwer oder gar nicht zu reduciren sind, so verwandelt man solche Erze zuerst durch Glühen unter Luftzutritt *(Rösten)* in Oxyde und reducirt letztere dann in bekannter Weise durch Kohle. Das dabei auftretende Nebenproduct (schweflige Säure) lässt man nicht frei in die Luft strömen, sondern leitet es in geschlossene Räume, in denen es zu Schwefelsäure umgewandelt wird (vergl. d. 4. Abschnitt).

Zum Rösten benutzt man entweder Schachtöfen *(Kiesbrenner* oder *Kilns*, in denen das grob zerkleinerte Erz [in Stuffen] wie die Kohle im Generatorofen aufgeschichtet wird), oder GERSTENHÖFER'SCHE *Schüttöfen* (in denen das fein gepulverte Erz [Schliech] langsam über rostähnliche etagenförmig über einander gebrachte Stäbe herabrinnt), oder STETEFELDT'SCHE *Röstöfen* (in denen das Röstgut in Schliechform frei herabfällt), oder *Flammenöfen* (Oefen mit horizontalen Herden, auf denen das Röstgut in Schliechform liegt und bei Luftzutritt fleissig umgerührt wird). Die zum Rösten nöthige Hitze wird entweder durch die Verbrennung des Erzes selbst geliefert (z. B. bei den Kilns und den Schüttöfen) oder man beschleunigt den Process durch Flammenwirkung (z. B. bei den Flammenöfen). Alle Oefen haben Abzugskanäle für die entweichenden Gase, welche in der Regel eine grössere Strecke weit (unterirdisch) fortgeleitet werden, damit der Flugstaub sich absetzt, auch wohl mit Arsenfängen (vgl. S. 39) in Verbindung stehen, weil die Sulphide häufig arsenhaltig sind, wobei sich dann als Nebenproduct arsenige Säure bildet, die sich in den Giftfängen absetzt; zuletzt wird das von den condensirbaren Nebenproducten möglichst befreite Gemenge von

schwefliger Säure, Stickstoff, noch vorhandenem Sauerstoff und Verbrennungsgasen des Brennmaterials in die Schwefelsäurekammern geleitet.

Auch die Sulphide vieler Metalloide lassen sich bei höherer Temperatur durch doppelte Addition in Oxyde und schweflige Säure umwandeln, z. B. Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff. Die letzteren beiden lassen sich direct entzünden und verbrennen mit bläulich umsäumter Flamme:

$$6O + CS_2 = CO_2 + 2SO_2,$$
$$3O + H_2S = H_2O + SO_2.$$

48. Versuch: Bleioxyd (Bleiglätte oder Mennige) wird mit Schwefel gemischt und in einem bedeckten Tiegel erhitzt (Fig. 36).

Beobachtung: Das Gemenge ist blassgelb oder bei Anwendung von Mennige blassorange. Beim Erhitzen wird es rasch schwarz, schweflige Säure entweicht und im Tiegel hinterbleibt Schwefelblei.

Ergebniss: Ein Theil des Schwefels treibt den Sauerstoff aus und verbindet sich mit dem Blei, ein anderer wird durch den frei werdenden Sauerstoff zu schwefliger Säure oxydirt. Dies ist also ebenfalls der zweite der oben angeführten Fälle: *doppelte Addition:*

$$3S + 2PbO = 2PbS + SO_2.$$



Fig. 36. Umwandlung von Bleiglätte in Schwefelblei.

Auf ähnliche Weise lassen sich auch die Oxyde vieler anderen schweren Metalle, z. B. *Kupferoxyd*, *Eisenoxyd*, *Zinkoxyd*, *Manganoxyd* etc., und selbst die der leichten Metalle, z. B. *Kalk*, *Baryt*, *Strontian*, selbst *Kali* und *Natron* durch Einwirkung von Schwefel in Sulphide und schweflige Säure überführen. (Anstatt den Schwefel vorher mit dem Oxyd zu mischen, kann man auch letzteres in einem Rohre zum Glühen erhitzen und Schwefeldampf darüber leiten, was noch energischer wirkt.) Aus allen diesen Versuchen folgt, dass das Erhitzen von Oxyden mit Schwefel oder das Glühen derselben in Schwefeldampf eine allgemeine Methode zur Darstellung von Sulphiden ist, welche in allen Fällen, wo die Beschaffung der Metalle selbst Schwierigkeiten macht, eine praktische Bedeutung hat.

Die hier unter a. betrachteten beiden Reactionen sind reciprok: Bei der Oxydation der Sulphide ist immer überschüssiger Sauerstoff, bei der Sulphurirung der Oxyde überschüssiger Schwefel vorhanden.

b. Chlor auf Oxyde und umgekehrt Sauerstoff auf Chloride.

Das Chlor treibt in vielen Fällen den Sauerstoff direct aus den Oxyden aus, jedenfalls in Folge seiner grösseren chemischen Energie.

49. Versuch: Man sättige Wasser mit Chlor und stelle es in einem umgestürzten und durch Kochsalzlösung abgesperrten Kolben ins Sonnenlicht (Fig. 37).

Beobachtung: Es entwickeln sich bald aus dem Innern der Flüssigkeit feine Glasbläschen, welche sich in dem oberen Theile des Ballons ansammeln und nachher durch Probiren mit einem glimmenden Holzspahn als Sauerstoff erkannt werden.

Ergebniss: Das Chlor zersetzt das Wasser, verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff und macht den Sauerstoff frei. Dies ist also der erste der oben (S. 105) angeführten Fälle: *Substitution:*

$$2Cl + H_2O = 2HCl + O.$$

50. Versuch: Man erhitze gebrannten Kalk in einem Glasrohre und leite trocknes Chlor darüber. Das austretende Gas fange man in der pneumatischen Wanne auf.

Beobachtung: Der Inhalt des Rohres beginnt bald zu schmelzen, ein farbloses Gas tritt aus, welches sich bei der Prüfung als Sauerstoff erweist. Im Rohre bleibt Chlorcalcium zurück.

Ergebniss: Auch hier treibt das Chlor den Sauerstoff direct aus (Darstellung von Sauerstoff mittels Chlor!), Dieser Fall ist, analog dem vorigen, eine *Substitution:*

$$2Cl + CaO = CaCl_2 + O.$$



Fig. 37.

Bei den übrigen Metalloxyden geht die Reaction nicht immer mit der gleichen Leichtigkeit und Glättte von Statten, gut und vollständig bei *Baryt*, *Kupferoxyd*, *Zinnoxyd*, schwieriger und unvollständig bei *Zinkoxyd*, *Bleioxyd*, *Eisenoxyd*. Die Flüchtigkeit der Chloride trübt meist die Reaction.

Die umgekehrte (reciproke) Reaction: Umwandlung der Chloride in Oxyde durch directe Einwirkung von freiem Sauerstoff gelingt nur in ganz vereinzelten Fällen (bei den Chloriden der schweren Metalle ist ihre Flüchtigkeit jedenfalls ein grosses Hinderniss der Einwirkung) und mag hier übergangen werden.

c. Chlor auf Sulphide und umgekehrt Schwefel auf Chloride.

51. Versuch: Man erhitze Schwefeleisen in einem Rohre und leite trocknes Chlor darüber.

Beobachtung: Die Reaction tritt lebhaft ein. In geringer Entfernung von der erhitzten Stelle sublimirt stahlgraues krystallinisches Eisenchlorid, an den entfernteren gelblicher Chlorschwefel, welcher zum Theil in Gasform austritt und sich durch seinen sehr unangenehmen Geruch bemerklich macht.

Ergebniss: Die Reaction ist wie unter a. eine *doppelte Addition:*

$$10Cl + 2FeS = Fe_2Cl_6 + 2SCl_2.$$

Aehnlich verhalten sich die Sulphide der meisten übrigen unedlen Metalle.

Auch Metalloidchloride, z. B. Schwefelkohlenstoff CS_2, lassen sich durch Chlor direct in Chloride verwandeln, wobei ebenfalls doppelte Addition eintritt, z. B.

$$8Cl + CS_2 = CCl_4 + 2SCl_2.$$

Die umgekehrte (reciproke) Reaction, Umwandlung von Chloriden in Sulphide durch Einwirkung von freiem Schwefel ist zwar nicht unmöglich, doch in den meisten Fällen sehr schwierig und mag hier übergangen werden.

§ 2. Einwirkung der Wasserstoffverbindungen: Wasser, Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

Hier giebt es immer nur einen Fall: Beide binäre Verbindungen zersetzen sich und tauschen ihre Bestandtheile aus:

$$HE + RE' = RE' + HE.$$

Solche Reactionen, bei denen eine gegenseitige Umsetzung zweier Verbindungen stattfindet, heisst *Wechselzersetzung (doppelte Wahlverwandtschaft).*

a. Wasser auf Chloride und umgekehrt Chlorwasserstoff auf Oxyde.

Die erste Reaction hat wenig Bedeutung. Es sei erwähnt, dass sich einige Metalloidchloride, z. B. Antimonchlorid, wenn man es mit Wasser mischt, sogleich in Antimonsäure

$$2SbCl_5 + 5H_2O = 10HCl + Sb_2O_5$$

welche sich als weisses Pulver in Wasser ausscheidet, und Chlorwasserstoff, welcher in Wasser gelöst bleibt, umsetzt; ähnlich verhalten sich die Chloride des Schwefels und Phosphors.

Die zweite Reaction dagegen ist von sehr allgemeiner Bedeutung. Sehr viele Oxyde, selbst solche, die sich durch Einwirkung von freiem

Chlor nur schwierig in Chloride überführen lassen, zersetzen sich mit Chlorwasserstoff sehr leicht.

52. Versuch: Man bringe in eine lange Glasröhre hintereinander mehrere Porzellanschiffchen, gefüllt mit Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, leite trocknes Chlorwasserstoffgas darüber und erhitze, wenn nöthig, das Rohr von aussen. Letzteres ist mit einer Gasableitungsvorrichtung versehen, welche in eine weite Flasche mündet.

Beobachtung: Die Metalloxyde werden rasch angegriffen. Das schwarze Kupferoxyd wird an der Oberfläche grünlich, das rothe Eisenoxyd gelb, das rothe Quecksilberoxyd weiss und krystallinisch. Die entfernteren Stellen des Rohres bedecken sich innen mit einem starken wässrigen Beschlage und in der Vorlage treten Wasserdämpfe auf, welche sich condensiren.

Die Reactionen sind also:

$$2HCl + CuO = CuCl_2 + H_2O$$
$$6HCl + Fe_2O_3 = Fe_2Cl_6 + 3H_2O$$
$$2HCl + HgO = HgCl_2 + H_2O$$

Die Wechselzersetzung erfolgt in diesen Fällen, sowie in den meisten anderen, vollständig und nicht selten mit grosser Energie (bei verschiedenen Oxyden, z. B. bei Quecksilberoxyd, ohne Anwendung äusserer Wärme und unter starker Erhitzung).

b. Wasser auf Sulphide und umgekehrt Schwefelwasserstoff auf Oxyde.

Die erste Reaction ist ohne Bedeutung.

Die zweite aber ist sehr allgemein und geht in den meisten Fällen mit grosser Glätte und Lebhaftigkeit von Statten.

53. Versuch: Man bringe in ein langes Glasrohr hintereinander mehrere Schiffchen, gefüllt mit Bleiglätte, Mennige, Zinkoxyd, arseniger Säure, Antimonoxyd etc. und leite trocknen Schwefelwasserstoff darüber.

Beobachtung: Ein rascher Farbenwechsel deutet sogleich den Beginn der Reaction an: die fleischrothe Bleiglätte und die ziegelrothe Mennige wird schwarz, das Zinkoxyd bleibt weiss, die arsenige Säure wird citronengelb, das Antimonoxyd orangegelb. Dabei erwärmen sich die Oxyde, im Rohre und in der damit verbundenen Vorlage condensiren sich Wasserdämpfe. In den Schiffchen finden sich nach Beendigung des Versuchs an Stelle der Oxyde die entsprechenden Sulphide.

Auch hier hat Wechselzersetzung stattgefunden:

$$H_2S + PbO = PbS + H_2O$$
$$H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$$
$$3H_2S + As_2O_3 = As_2S_3 + 3H_2O$$
$$\text{etc.} \qquad \text{etc.}$$

Auf dieser Umwandlung von Oxyden in Sulphide durch gasförmigen Schwefelwasserstoff beruht unter Anderem das Schwarz-

werden von Gegenständen, welche mit Bleiweissfarbe angestrichen sind: Es bildet sich schwarzes Schwefelblei. Zinkweiss (Zinkoxyd) ist in dieser Hinsicht eine beständigere Farbe, da das hierbei entstehende Schwefelzink ebenfalls weiss ist.

c. Chlorwasserstoff auf Sulphide und umgekehrt Schwefelwasserstoff auf Chloride.

Beide Reactionen kommen vor, allein ihrer geringen Bedeutung wegen mögen sie übergangen werden.

Hauptergebniss: Im Allgemeinen lassen sich Oxyde durch Schwefel oder Schwefelwasserstoff in Sulphide, durch Chlor oder Chlorwasserstoff in Chloride, — Sulphide durch Sauerstoff oder Wasser in Oxyde, durch Chlor oder Chlorwasserstoff in Chloride und endlich Chloride durch Sauerstoff oder Wasser in Oxyde und durch Schwefel oder Schwefelwasserstoff in Sulphide umwandeln. Doch treten diese Reactionen mit sehr verschiedener Energie und in einzelnen Fällen gar nicht ein. Ferner geht im Allgemeinen die Einwirkung der Wasserstoffverbindungen (namentlich Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff) mit grösserer Glätte und Präcision von Statten als die der Elemente (Schwefel und Chlor).

Der Process ist bei der Einwirkung der Eemente entweder eine Substitution oder doppelte Addition, bei der Einwirkung der Wasserstoffverbindungen immer eine Wechselzersetzung.

Die Ursache, weshalb Wechselzersetzungen häufig leichter gelingen als die entsprechenden Substitutionen, ist nicht schwer zu erkennen. Bei der Substitution tritt nur die Verwandtschaft des substituirenden Elementes in Wirksamkeit, bei der Wechselzersetzung wird dieselbe noch durch die Verwandtschaft eines zweiten Elementes unterstützt. Wenn z. B. Schwefelwasserstoff auf ein Metalloxyd wirkt, so strebt nicht nur der Schwefel nach einer Verbindung mit dem Metall, sondern auch der Wasserstoff nach einer Verbindung mit dem Sauerstoff. Beide Reactionen haben die Tendenz, die vorhandenen binären Verbindungen zu zersetzen und zwei neue zu bilden. Folgende graphische Darstellung versinnlicht diesen Vorgang.

1. Stadium.

Me	O

S	H_2

2. Stadium.

Me	O
S	H_2

3. Stadium.

Me
S

O
H_2

Man kann sich denken, dass sich die Moleküle beider Verbindungen zuvörderst so aneinander lagern, wie es den stärkeren Verwandtschaften und den sonstigen Umständen der Reaction entspricht, dass jene dann das Uebergewicht erlangen und das doppelte Molekül nach der Richtung spalten, in welcher unter den obwaltenden Umständen die geringste Anziehungskraft vorhanden ist. Die Affinitäten bleiben hierbei keinen Augenblick unbefriedigt. Früher dachte man sich den Vorgang so, dass sich die Elemente für einen Moment wirklich trennen, also im freien Zustande befinden und dann sofort in die neue Verbindung eingehen. Man nannte deshalb diesen Zustand, in welchen sich ein Element während eines kurzen Momentes befindet, den *Entstehungszustand (status nascens* oder *status nascendi)* und nahm an, dass die Elemente in diesem Zustande die verhältnissmässig grösste Verwandtschaft zu anderen besitzen, sie seien gewissermassen in einem erregteren Zustande; daher vermöge der *status nascens* Verbindungen zu bewirken, die sonst auf directem Wege unmöglich sind. Zwar hat diese Vorstellungsweise der obigen, weniger gezwungenen weichen müssen, doch ist die ältere Ausdrucksweise noch geblieben.

§ 3. Repetition.

262. Welche Oxyde lassen sich leicht durch Schwefel oder Schwefelwasserstoff in Sulphide umwandeln? 263. Welche durch Chlor oder Chlorwasserstoff in Chloride? 264. Welche Sulphide lassen sich leicht durch Sauerstoff in Oxyde umwandeln? 265. Welche durch Chlor in Chloride?

266. Wie erklärt es sich, dass sich die Chloride im Allgemeinen schwieriger in Oxyde und Sulphide umwandeln lassen als umgekehrt?

267. Welche chemischen Processe treten ein: a) bei der Umwandlung von Oxyden in Sulphide durch Schwefel und umgekehrt, b) bei der Umwandlung von Oxyden in Chloride durch Chlor, c) bei der Umwandlung von Sulphiden in Chloride durch Chlor, d) bei der Umwandlung von Oxyden und Sulphideu in Chloride durch Chlorwasserstoff, e) bei der Umwandlung von Oxyden in Sulphide durch

Schwefelwasserstoff? Welches sind die bei diesen Reactionen auftretenden Haupt- und Nebenproducte?

268. Was heisst doppelte Addition, Substitution und Wechselzersetzung?

269. Welche von den in diesem Capitel besprochenen Reactionen gehen am glattesten von Statten, welche sind von praktischer Bedeutung?

270. Was versteht man unter status nascens und welche Vorstellung machte man sich davon ehedem und jetzt?

271. Bilde für folgende Reactionen die Gleichungen*:

a) Oxydation von Schwefelkupfer CuS durch freien Sauerstoff.

b) Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure und Wasser.

c) Verbrennung von Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und Wasser.

d) Oxydation von Schwefelcalcium zu Kalk und schwefliger Säure.

e) Oxydation von Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3 zu Eisenoxyd und schwefliger Säure.

f) Oxydation von Einfach-Schwefelmangan MS zu Manganoxyd und schwefliger Säure.

* Bei Aufstellung einer chemischen Gleichung ist es nöthig, die dazu verwendeten Substanzen sowie die Producte der Reaction zu kennen. Dann verfährt man wie folgt: Man schreibt die angewendeten Substanzen auf die linke, die Producte auf die rechte Seite der Gleichung, z. B. für obige Aufgabe (a):

$$CuS + O = CuO + SO_2.$$

Es sind nun die Coefficienten dieser Glieder zu bestimmen, d. h. es ist aufzusuchen, wieviel Moleküle resp. Atome aufeinander wirken müssen, damit die genannte Reaction zu Stande kommt. Dies lässt sich hier sowie in vielen anderen Fällen durch einen einzigen Blick übersehen: Cu bedarf zur Oxydation 1O und S bedarf 2O, also:

$$CuS + 3O = CuO + SO_2.$$

Wenn dies bei complicirteren Gleichungen nicht sogleich gelingt, kommt man durch Anwendung einfacher algebraischer Gleichungen sicher zum Ziele, z. B. für die umstehende Aufgabe (h):

$$Fe_2O_3 + S = Fe_2S_3 + SO_2.$$

Da die Coefficienten unbekannt sind, bezeichnet man sie durch x, y, z:

$$Fe_2O_3 + x\,S = y\,Fe_2S_3 + z\,SO_2.$$

Nun muss die Summe der Atomzahlen multiplicirt mit den Coefficienten für jedes Element auf beiden Seiten gleich sein, also hat man:

			Linke Seite:		Rechte Seite:
(1)	für Fe	:	2	=	$2y$
(2)	für O	:	3	=	$2z$
(3)	für S	:	x	=	$3y + z.$

g) Umwandlung von arseniger Säure in Arsentrisulphid etc. durch Schwefel.

h) Umwandlung von Eisenoxyd in Eisensulphid Fe_2S_3 durch Schwefel.

i) Umwandlung von Zinkoxyd in Schwefelzink etc. durch Schwefel.

k) Umwandlung von Zinnoxyd in Zweifach-Schwefelzinn etc. durch Schwefel.

l) Umwandlung von Bleioxyd in Chlorblei durch Chlor.

m) Umwandlung von Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid durch Chlor.

n) Umwandlung von Kali in Chlorkalium durch Chlor.

o) Umwandlung von Schwefelblei in Bleichlorid und Schwefelchlorid SCl_2 durch Chlor.

p) Umwandlung von Zinkoxyd in Chlorzink etc. durch Chlorwasserstoff.

q) Umwandlung von Kobaltoxyd in Kobaltchlorid etc. durch Chlorwasserstoff.

r) Umwandlung von Manganoxyd in Einfach-Schwefelmangan MS etc. durch Schwefelwasserstoff.

s) Umwandlung von Quecksilberoxyd in Quecksilbersulphid HgS etc. durch Schwefelwasserstoff.

Aus Gleichung (1) und (2) berechnen sich unmittelbar $y = 1$ und $z = \frac{3}{2}$; durch Substitution dieser Werthe in (3) erhält man

$$x = 3 + \frac{3}{2} = \frac{9}{2}.$$

Dadurch wird obige Reactionsformel:

$$Fe_2O_3 + \frac{9}{2}S = Fe_2S_3 + \frac{3}{2}SO_2.$$

Da zwei dieser Coefficienten Brüche sind, Bruchtheile von Molekülen aber nicht vorkommen können, so schafft man die Nenner durch Multiplication der ganzen Gleichung mit 2 weg:

$$2\,Fe_2O_3 + 9\,S = 2\,Fe_2S_3 + 3\,SO_2.$$

Auf ähnliche Weise berechnet sich die Gleichung (q):

$$Co_2O_3 + x\,HCl = y\,Co_2Cl_6 + z\,H_2O.$$

$$\begin{aligned} &(1)\ \text{für Co} : 2 = 2y \\ &(2)\ \text{für O} : 3 = z \\ &(3)\ \text{für H} : x = 2z. \end{aligned}$$

Eine vierte Gleichung, die sich für Cl aufstellen liesse, ist überflüssig, weil drei zur Berechnung von drei Unbekannten ausreichen.

Hiernach ist $y = 1$, $z = 3$ und $x = 6$, also:

$$Co_2O_3 + 6\,HCl = Co_2Cl_6 + 3\,H_2O.$$

FÜNFTES CAPITEL.

Anwendung und Theorie der chemischen Proportionen.

§ 1. Stöchiometrie.

Die chemischen Gleichungen können unter Benutzung der Atomgewichte als Grundlage für chemische Rechnungen dienen. Substituirt man in einer richtigen chemischen Gleichung die Atomgewichte, so erhält man eine numerische Gleichung, z. B.

$$Cu + O = CuO$$
$$63{,}5 + 16 = 79{,}5$$

Die hierdurch gewonnenen Verbindungsverhältnisse müssen für jede beliebige andere Gewichtsmenge der in dieser Gleichung vorkommenden Substanzen Giltigkeit behalten, und demnach lassen sich folgende Fragen beantworten:

1. Wieviel Sauerstoff verbindet sich mit einer bestimmten Menge Kupfer?
2. Wieviel Kupfer verbindet sich mit einer bestimmten Menge Sauerstoff?
3. Wieviel Kupferoxyd entsteht aus einer bestimmten Menge Kupfer?
4. Wieviel Kupferoxyd entsteht durch eine bestimmte Menge Sauerstoff?
5. Wieviel Kupfer ist in einer bestimmten Menge Kupferoxyd enthalten?
6. Wieviel Sauerstoff ist in einer bestimmten Menge Kupferoxyd enthalten?

Diese lassen sich durch Regeldetri-Ansatz oder durch Schlussrechnung leicht lösen. Sei z. B. gegeben für die 1. und 3. Frage 25 Grm. Cu; für die 2. und 4. Frage 28 Grm. O., für die 5. und 6. Frage 100 Grm. CuO; so hat man:

1. $63{,}5 : 25 = 16 : x;\ x = 6{,}29$
2. $16 : 28 = 63{,}5 : x;\ x = 111{,}12$
3. $63{,}5 : 25 = 79{,}5 : x;\ x = 31{,}29$
4. $16 : 28 = 79{,}5 : x;\ x = 139{,}12$
5. $79{,}5 : 100 = 63{,}5 : x;\ x = 79{,}87$
6. $79{,}5 : 100 = 16 : x;\ x = 20{,}12.$

Oder durch Schlussrechnung:

1. und 3. 63,5 Cu und 16 O geben 79,5 CuO also

$$1 \;\text{„ „}\; \frac{16}{63,5} \;\text{„ „}\; \frac{79,5}{63,5} \;\text{„ und demnach}$$

$$25 \;\text{„ „}\; \frac{16.25}{63,5} \;\text{„ „}\; \frac{79,5.25}{63,5} \;\text{„}$$

2. und 4. 16 O und 63,5 Cu geben 79,5 CuO also

$$1 \;\text{„ „}\; \frac{63,5}{16} \;\text{„ „}\; \frac{79,5}{16} \;\text{„ u. demnach}$$

$$28 \;\text{„ „}\; \frac{63,5.28}{16} \;\text{„ „}\; \frac{79,5.28}{16} \;\text{„}$$

5. und 6. 79,5 CuO enthalten 63,5 Cu und 16 O, also

$$1 \;\text{„ „}\; \frac{63,5}{79,5} \;\text{„ „}\; \frac{16}{79,5} \;\text{„ u. demnach}$$

$$100 \;\text{„ „}\; \frac{63,5.100}{79,5} \;\text{„ „}\; \frac{16.100}{79,5} \;\text{„}$$

Ganz in derselben Weise lässt sich bei der Berechnung von Substitutions- resp. Wechselzersetzungsgleichungen verfahren, z. B.:

Aufgabe: Wieviel Natrium braucht man zur Reduction von 20,4 Grm. Chlormagnesium und wieviel Magnesium und Chlornatrium wird dabei erhalten?

Auflösung: $MgCl_2 + 2Na = Mg + 2NaCl$

$$\underbrace{24 + 71}_{95} \qquad \underbrace{2 \,.\, 23}_{46} \qquad 24 \qquad \underbrace{2(23 + 35,5)}_{117}$$

1. $95 : 20,4 = 46 : x$; $x = 9,97$ Grm.
2. $95 : 20,4 = 24 : x$; $x = 5,10$ Grm.
3. $95 : 20,4 = 117 : x$; $x = 25,09$ Grm.

Oder durch Schlussrechnung:

95 MgCl u. 46 Na geben 24 Mg u. 117 NaCl, also

$$1 \;\text{„ „}\; \frac{46}{95} \;\text{„ „}\; \frac{24}{95} \;\text{„ „}\; \frac{117}{95} \;\text{„ u. demnach}$$

$$20,4 \;\text{„ „}\; \frac{46.20,4}{95} \;\text{„ „}\; \frac{24.20,4}{95} \;\text{„ „}\; \frac{117.20,4}{95} \;\text{„}$$

Aufgabe: Wieviel Chlormagnesium ist nöthig, um 100 Grm. Magnesium darzustellen, wieviel Natrium braucht man dazu und wieviel Chlornatrium wird als Nebenproduct erhalten?

Auflösung:
1. $24 : 100 = 95 : x$; $x = 395,83$ Grm.
2. $24 : 100 = 46 : x$; $x = 191,66$ Grm.
3. $24 : 100 = 117 : x$; $x = 487,50$ Grm.

Aufgabe: Wieviel Schwefelblei wird aus 8,33 Grm. Bleioxyd erhalten, wieviel Schwefelwasserstoff ist dazu nöthig und wieviel Wasser bildet sich nebenbei?

Auflösung:
$$\underbrace{\underset{207 + 16}{PbO}}_{223} + \underbrace{\underset{2 + 32}{H_2S}}_{34} = \underbrace{\underset{207 + 32}{PbS}}_{239} + \underbrace{\underset{2 + 16}{H_2O}}_{18}$$

1. $223 : 8{,}33 = 239 : x; \quad x = 8{,}91$ Grm.
2. $223 : 8{,}33 = 34 : x; \quad x = 1{,}25$ Grm.
3. $223 : 8{,}33 = 18 : x; \quad x = 0{,}67$ Grm.

Oder durch Schlussrechnung:

223 PbO u. 34 H_2S geben 239 PbS u. 18 H_2O, also

1 „ „ $\frac{34}{223}$ „ „ $\frac{239}{223}$ „ „ $\frac{18}{223}$ „ u. demnach

8,33 „ „ $\frac{34 . 8{,}33}{223}$ „ „ $\frac{239 . 8{,}33}{223}$ „ „ $\frac{18 . 8{,}33}{223}$ „

Bilde andere Gleichungen dieser Art zu folgenden Aufgaben:

Wieviel Chlorwasserstoffgas braucht man, um aus Kupferoxyd 16,2 Grm. Kupferchlorid darzustellen, und wieviel Wasser wird dabei gebildet?

Wieviel Wasserstoff erhält man durch Elektrolyse von 25 Grm. Wasser?

Wieviel Sauerstoff ist zur vollständigen Verbrennung von 84 Grm. reinem Kohlenstoff (zu Kohlensäure) und zur unvollkommenen Verbrennung derselben Menge (zu Kohlenoxyd) erforderlich?

Bei stöchiometrischen Aufgaben, die sich auf Gase beziehen, kommt es häufig vor, Gewichtszahlen in Volumzahlen umzurechnen und umgekehrt. Dies ist sehr einfach und leicht auszuführen, da die durch die Molecularformeln in Kilogramm, resp. Gramm oder Milligramm ausgedrückten Gewichtsmengen aller Gase 22,32 Cubikmeter resp. Liter oder Cubikcentimeter entsprechen (vgl. Formel [3*] S. 96). Man hat also nur, nachdem die Reactionsgleichung aufgestellt ist, zu entscheiden, wieviel Molekülen das betreffende Glied in der Gleichung entspricht und dafür dann nicht die Gewichtsmenge, sondern das Volumen unterzusetzen. Im Uebrigen wird der Ansatz wie vorher ausgeführt.

Aufgabe: Wieviel Volume Chlorwasserstoff braucht man, um Kupferoxyd aus 16,2 Grm. Kupferchlorid darzustellen?

Auflösung: $CuO + \underbrace{2HCl}_{2\ Mol. = 44,64\ Lit.} = \underbrace{CuCl_2}_{134,5} + H_2O$

$134,5 : 16,2 = 44,64 : x;\ x = 5,37.$

Aufgabe: Wieviel Volume Wasserstoff erhält man durch Elektrolyse von 25 Grm. Wasser?

Auflösung: $\underbrace{H_2O}_{18} = \underbrace{2H}_{1\ Mol. = 22,32\ Lit.} + O$

$18 : 25 = 22,32 : x;\ x = 31,00.$

Aufgabe: Wieviel atmosphärische Luft ist zur Verbrennung von 84 Grm. reinem Kohlenstoff a) zu Kohlensäure und b) zu Kohlenoxyd erforderlich?

Auflösung: a) $\underbrace{C}_{12} + \underbrace{2O}_{1\ Mol. = 22,32\ Lit.} = CO_2$

$12 : 84 = 22,32 : x;\ x = 156,24.$

b) $\underbrace{C}_{12} + \underbrace{O}_{1/2\ Mol. = 11,16\ Lit.} = CO$

$12 : 84 = 11,16 : x;\ x = 78,12.$

Daraus ergeben sich die Sauerstoffmengen a) = 156,24 und b) = 78,12. Nun aber ist die volumetrische Zusammensetzung der Luft = 20,9 Sauerstoff und 79,1 Stickstoff (vgl. S. 51). Folglich hat man

a) $20,9 : 156,24 = 100 : x;\ x = 747,54$ Lit. Luft
b) $20,9 : 78,12 = 100 : x;\ x = 373,77$ „ „

Aufgabe: Wieviel Gramm Kohlensäure erhält man bei der vollkommnen Verbrennung von Kohlenstoff durch 55 Liter Luft.

Auflösung: $100 : 20,9 = 55 : x;\ x = 11,49$

$C + \underbrace{O_2}_{1\ Mol. = 22,32\ Lit.} = \underbrace{CO_2}_{44}$

$22,32 : 11,49 = 44 : x;\ x = 22,65.$

Aufgabe: Wieviel Gramm Schwefelquecksilber lassen sich mit Hülfe von 66 Lit. Schwefelwasserstoff aus Quecksilberoxyd darstellen?

Auflösung: $Hg + \underbrace{H_2S}_{1\ Mol. = 22,32\ Lit.} = \underbrace{HgS}_{232} + H_2O$

$22,32 : 66 = 232 : x;\ x = 686,02.$

§ 2. Valenz (Quantivalenz [Aequivalenz] Werthigkeit oder Atomigkeit).

Das Gesetz der constanten Atomgewichte (s. S. 86) lehrt, dass sich die Atome nicht nur einzeln, sondern auch in grösserer Zahl miteinander verbinden können. Die Gesetzmässigkeit dieser Verbindungsverhältnisse ist noch nicht erkannt. Doch lehrt die Erfahrung, dass die Atome der verschiedenen Elemente eine verschiedene Verbindungsfähigkeit *(atombindende Kraft)* besitzen. Einige Elemente können mehr, andere wiederum weniger Atome eines dritten Elementes, und umgekehrt kann in vielen Fällen ein und dasselbe Atom von dem einen Elemente mehr, von dem anderen weniger Atome binden. Für je zwei Elemente aber hat die atombindende Kraft erfahrungsmässig eine Grenze, so dass über eine gewisse Zahl von Atomen hinaus nicht gebunden werden können. Um hiernach die Elemente einzutheilen, geht man von den mit der geringsten atombindenden Kraft begabten aus und wählt diese als Einheit. Zu ihnen gehören der Wasserstoff und das Chlor, welche beide stets nur 1 Atom irgend eines anderen Elementes zu binden im Stande sind. Hiernach wird die Fähigkeit der übrigen Elemente bemessen, d. h. man bringt sie in verschiedene Gruppen, je nachdem sie 1, 2, 3 und mehr Atome Wasserstoff oder Chlor zu binden vermögen und unterscheidet:

1. *einwerthige*	Elemente,	die	höchstens	1	Atom	Cl	oder	H	binden
2. *zweiwerthige*	„	„	„	2	„	„	„	„	„
3. *dreiwerthige*	„	„	„	3	„	„	„	„	„
4. *vierwerthige*	„	„	„	4	„	„	„	„	„
5. *fünfwerthige*	„	„	„	5	„	„	„	„	„
6. *sechswerthige*	„	„	„	6	„	„	„	„	„
7. *siebenwerthige*	„	„	„	7	„	„	„	„	„

Zu den beiden letzteren Gruppen gehören nur einige seltener vorkommende Elemente. Daher bleiben diese hier ausser Betracht. Ob die atombindende Kraft überhaupt noch grösser sein kann als bei den siebenwerthigen Elementen, muss dahingestellt bleiben. Zur Zeit sind keine Verbindungen bekannt, die dies wahrscheinlich machen könnten.

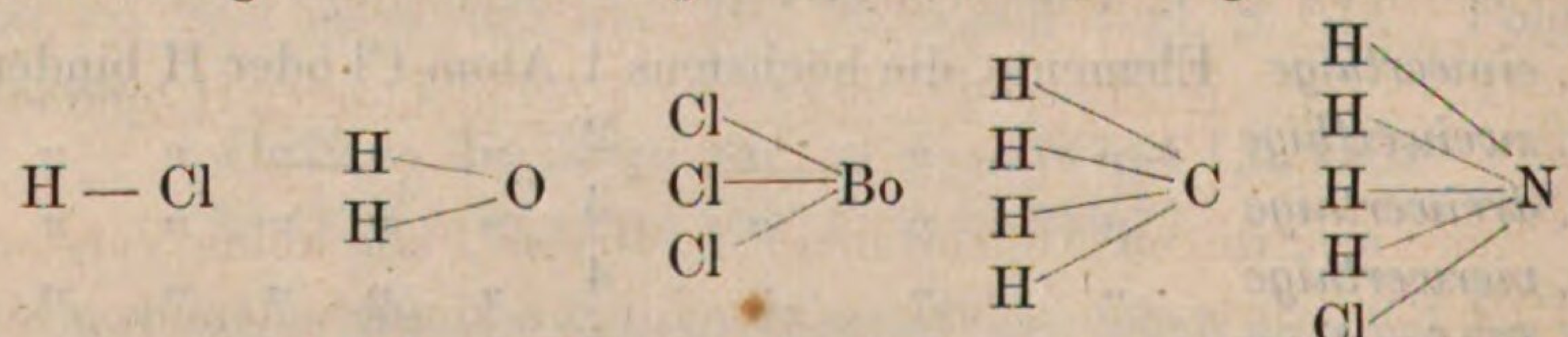
Werthigkeits-Tabelle der wichtigsten Elemente.

Einwerthig.	Zweiwerthig.	Dreiwerthig.	Vierwerthig.	Fünfwerthig.
H^{I}	O^{II}	Bo^{III}	C^{IV}	N^{V}
Cl^{I}	S^{II}	Au^{III}	Si^{IV}	P^{V}
Br^{I}	Mg^{II}	Bi^{III}	Al^{IV}	As^{V}
J^{I}	Ca^{II}		Cr^{IV}	Sb^{V}
Fl^{I}	Ba^{II}		Fe^{IV}	
K^{I}	Sr^{II}		Mn^{IV}	
Na^{I}	Zn^{II}		Co^{IV}	
Ag^{I}	Pb^{II}		Ni^{IV}	
	Hg^{II}		U^{IV}	
	Cu^{II}		Sn^{IV}	
			Pt^{IV}	

Wie man aus dieser Tabelle sieht, bezeichnet man die Werthigkeit durch römische Ziffern, welche man rechts oben neben das Symbol des Elementes schreibt. Als die Hauptpräsentanten dieser fünf Gruppen betrachten wir:

Cl^{I} O^{II} Bo^{III} C^{IV} N^{V}

Die Formeln binärer Verbindungen lassen sich nun so schreiben, dass man zugleich der Werthigkeit darin Ausdruck giebt, z. B.

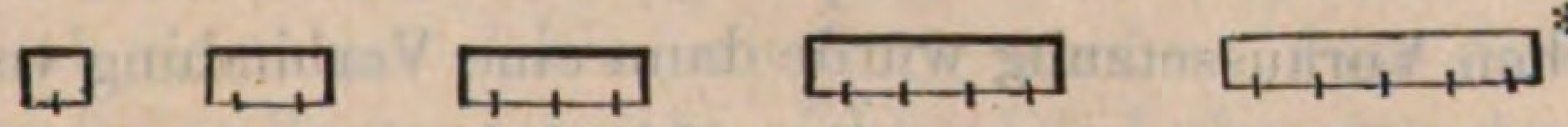


Die Werthigkeitscoefficienten sind keineswegs sicher festgestellt. Ueberhaupt trägt die ganze Lehre einen durchaus hypothetischen Charakter und unter den Chemikern herrscht hierüber nicht genügende Uebereinstimmung. Einige verwerfen die Lehre ganz, andere messen ihr nur eine sehr untergeordnete Bedeutung bei, noch andere endlich halten die Lehre für so wichtig, dass sie dieselbe sogar als Grundlage für eine systematische Gruppirung der Elemente benutzen. Einige wiederum betrachten die Werthigkeit als feststehende unwandelbare Eigenschaft der Atome, andere halten einen Wechsel derselben für möglich, derart, dass z. B. ein Element bald drei- bald fünfwerthig, ein anderes bald zwei- bald vierwerthig sein könne etc. Endlich herrscht auch in Bezug auf die absolute Grösse der Werthigkeitscoefficienten gewisser Elemente keine Uebereinstimmung. So z. B. wird der Schwefel von einigen Chemikern als zwei-, von anderen als vierwerthig und die Elemente N, P, As und Sb von sehr vielen als dreiwerthig und nur von wenigen als fünfwerthig angenommen. Namentlich über den letzteren Punkt herrscht gegenwärtig Streit. Wir nehmen diese Elemente der Stickstoff-

gruppe als fünfwerthig an, da es Verbindungen, wie NH_4Cl, PCl_5 etc. giebt, deren Existenz sich sonst nur gezwungen oder gar nicht erklären liesse.

Auch graphische Darstellungen hat man für diese Verhältnisse in Anwendung gebracht, wie folgende Bilder zeigen:



oder:  *

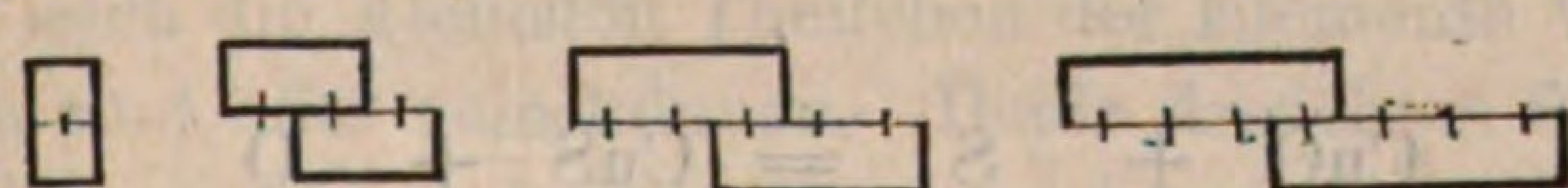
ein-, zwei-, drei-, vier-, fünfwerthiges

Atom.

Diese Figuren sollen nicht die relative Grösse der Atome, sondern nichts Anderes als ihre atombindende Kraft versinnlichen.

Zur Erklärung der Unterschiede in der Werthigkeit der Elemente nimmt man an, dass jedes Atom eine gewisse Anzahl von Punkten besitzt, welche es befähigen, sich mit anderen Atomen zu verbinden *(Affinitätspunkte, Verwandtschaftseinheiten)*. Die Werthigkeit würde dann der Zahl dieser Verwandtschaftseinheiten entsprechen. Bei den obigen Figuren, welche die Werthigkeit graphisch versinnlichen, sind die Verwandtschaftseinheiten durch kleine Strichelchen angedeutet.

Verbinden sich zwei Atome miteinander, so gehen wenigstens zwei Verwandtschaftseinheiten, nämlich von jedem Atome eine, verloren (sättigen sich gegenseitig), z. B.

 etc.

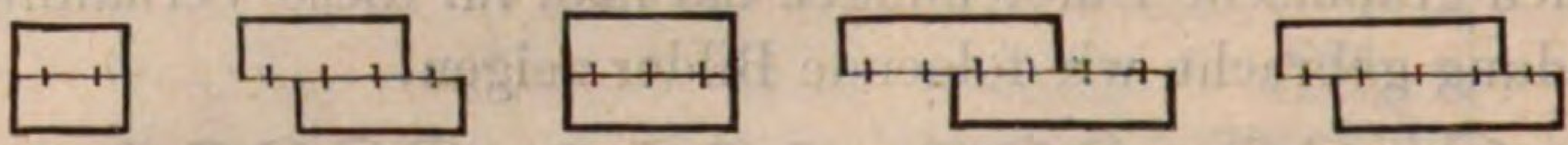
Bei einwerthigen Atomen bleibt in diesem Falle keine Verwandtschaftseinheit frei und solche Verbindungen können demnach keine weiteren chemischen Verbindungen eingehen (sie sind *gesättigt*); bei mehrwerthigen dagegen bleiben noch $m + n - 2$ Verwandtschaftseinheiten übrig (wenn m u. n die Werthigkeitscoefficienten sind); es kann also eine Verbindung von

2 zweiwerthigen Atomen noch zweiwerthig,
2 dreiwerthigen „ „ vierwerthig,
2 vierwerthigen „ „ sechswerthig,
1 dreiwerthigen u. 2 einwerthigen Atomen noch dreiwerthig etc.

sein. — Mehrwerthige Atome können sich nun aber untereinander

* Wir geben zum Zwecke der Veranschaulichung den rechteckigen Symbolen vor den runden den Vorzug, weil jene sich besser und übersichtlicher zu Molekülen zusammensetzen lassen.

auch so verbinden, dass sich von jedem zwei (respective drei) Verwandtschaftseinheiten sättigen, z. B.

 etc.

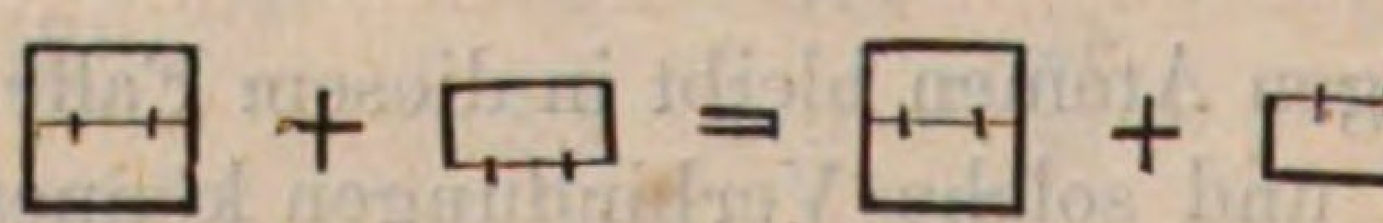
Dann bleiben $m + n - 4$ (resp. -6) Verwandtschaften frei. Unter einer solchen Voraussetzung würde dann eine Verbindung von

2 zweiwerthigen Atomen nullwerthig d. h. gesättigt,
2 dreiwerthigen „ zweiwerthig resp. nullwerthig,
2 vierwerthigen „ vierwerthig resp. zweiwerthig etc.

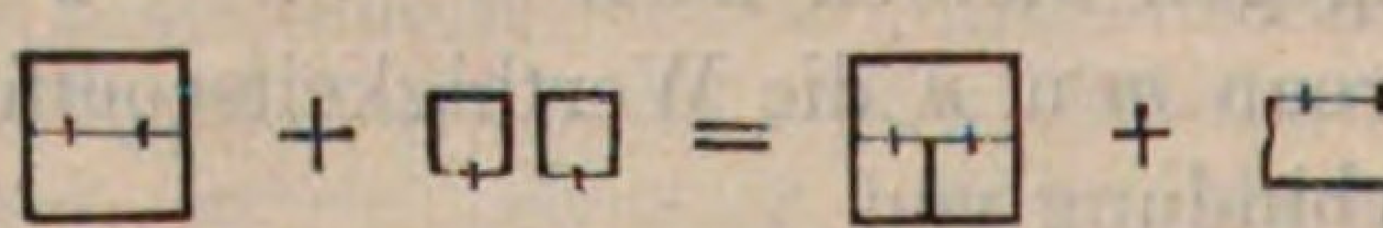
sein. Ob das eine oder das andere der Fall ist, schliesst man aus der noch vorhandenen Verbindungsfähigkeit (atombindenden Kraft) solcher Atomcomplexe. Das Kohlenoxyd z. B. kann sich noch mit 1 Atom Sauerstoff oder mit 2 Atomen Chlor verbinden, d. h. es hat noch zwei freie Verwandtschaftseinheiten; mehr von den letzteren Elementen vermag es nicht aufzunehmen. Wären Kohlenstoff und Sauerstoff blos mit einer Verwandtschaftseinheit verbunden, so müsste die Werthigkeit des Kohlenoxyds $(4 + 2) - 2 = 4$ sein. Es müsste also noch 2 At. O resp. 4 At. Cl aufnehmen können, was nicht der Fall ist. Deshalb bleibt nur die Annahme übrig, dass die beiden Affinitäten des O im Kohlenoxyd zwei Affinitäten des C gesättigt haben.

Wenn Atome einander vertreten (durch Substitution oder Wechselzersetzung), so geschieht dies nach Maassgabe ihrer Werthigkeitscoefficienten, z. B.

$$CuO + S = CuS + O$$



$$CuO + 2Cl = CuCl_2 + O$$



Hiernach wird 1 At. O durch 1 At. S, dagegen durch 2 At. Cl vertreten. Atome oder Atomgruppen, welche gleiche Werthigkeit besitzen, heissen *gleichwerthig* oder *äquivalent*. Doppelatome, d. h. solche, die sich bereits mit je einer (oder je zwei) Verwandtschaftseinheiten verbunden haben, besitzen hiernach eine geringer Werthigkeit als die beiden einfachen Atome zusammengenommen. Dies ist eine schwache Seite der Lehre von der Werthigkeit, denn sie involvirt einen Widerspruch mit dem Gesetze der constanten Verhältnisse.

Zusammenhang der Werthigkeitslehre mit der Hypothese von der Constitution der Elemente. — Das gleichartige Verhalten der Gase gegen Druck- und Temperaturveränderungen nöthigte, wie früher (S. 91) entwickelt worden ist, zu der Annahme, dass auch die einfachen Gase im freien Zustande aus Molekülen, welche zwei miteinander verbundene Atome enthalten, bestehen. Diese Ansicht ist durch einen Analogieschluss dahin erweitert worden, dass es überhaupt Atome im freien Zustande nicht giebt. Die Lehre von der Werthigkeit schreibt nun jedem freien Atom mindestens eine freie Verwandtschaftseinheit zu, d. h. das Atom wird unter allen Umständen das Bestreben haben, sich durch Verbindung mit einem anderen zu sättigen. Kommen daher in Folge irgend einer Reaction Atome miteinander in Berührung, welche gleicher Art sind, so werden auch diese entsprechend ihren Affinitäten unter einander in Verbindung treten. Sind sie einwerthig, so können selbstverständlich immer nur je zwei sich verbinden; bei mehrwerthigen dagegen wäre es denkbar, dass sich mehrere durch Verkettung aneinander reihen, ganz so wie dies für verschiedenartige Atome durch die obigen Formeln und graphischen Darstellungen entwickelt worden ist. Ob letzteres geschieht, oder ob immer oder doch wenigstens in den meisten Fällen auch mehrwerthige Atome sich nur zu zweien verbinden, kann bei dem gegenwärtigen Stand unserer chemischen Kenntniss im Allgemeinen nicht entschieden werden. Jedenfalls aber steht es im Einklang mit der Werthigkeitslehre, dass auch die kleinsten Theilchen der Elemente Verbindungen von Atomen sind oder sein können. Beide Ansichten führen also zu derselben Consequenz und unterstützen sich somit gegenseitig.

Wenn dies so ist, d. h. wenn die Elemente wirklich nicht aus einzelnen Atomen bestehen, so muss sich streng genommen auch die Schreibweise mancher Reactionsgleichungen ändern. Es kann dann consequenter Weise keine Addition im eigentlichen Sinne des Wortes und selbst auch keine Substitution geben; vielmehr wären auch diese Reactionen als eine Art von Wechselzersetzung zu betrachten, da sich ja die Elementarmoleküle, ehe sie in eine Verbindung eintreten können, erst in ihre Atome zerlegen müssen. Man wird daher z. B. für die Entstehung der Chlorwasserstoffsäure nicht die Formel $H + Cl = HCl$ (S. 78), sondern vielmehr die andere:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

aufzustellen haben; ferner für die Oxydation des Schwefelzinks durch Sauerstoff (S. 106) nicht $3O + ZnS = ZnO + SO_2$, sondern:

$$3O_2 + 2ZnS = 2ZnO + 2SO_2$$

und endlich für die Zersetzung des Wassers durch Chlor (S. 108) nicht $2Cl + H_2O = 2HCl + O$, sondern:

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2.$$

Eine nothwendige Folge dieser Anschauung würde es auch sein, die Formel für die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs durch Chlor (S. 109) nicht $8Cl + CS_2 = CCl_4 + 2SCl_2$, sondern:

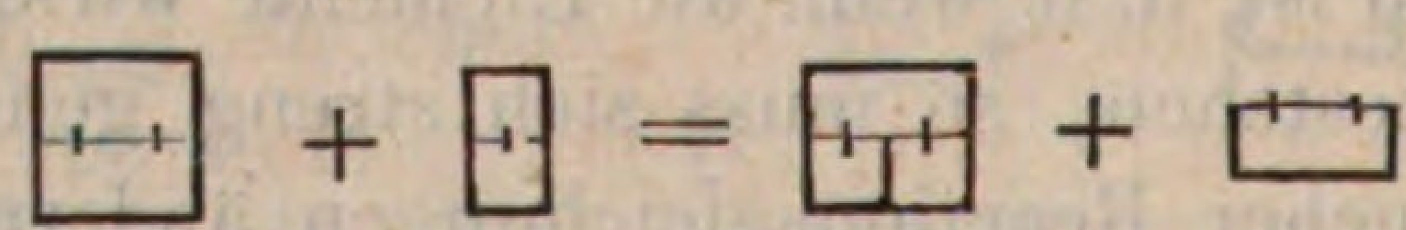
$$4Cl_2 + CS_2 = CCl_4 + 2SCl_2$$

zu schreiben.

Solche *Moleculargleichungen* unterscheiden sich natürlich in Bezug auf die quantitativen Beziehungen der darin vorkommenden Elemente und Verbindungen von den atomistischen Gleichungen durchaus nicht, und wenn es nur darauf ankommt, die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaction auszudrücken, so ist es überflüssig, die Formel in dieser Weise zu compliciren.

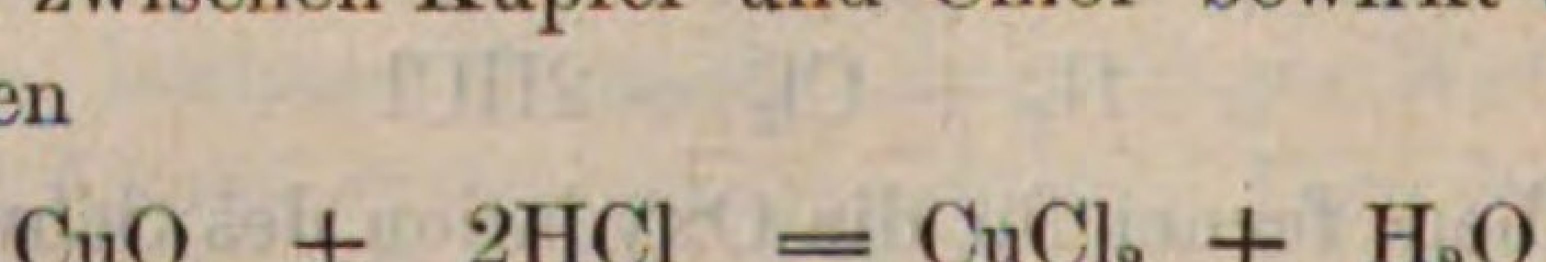
Endlich dürfte die früher (S. 112) festgestellte Thatsache, dass die Elemente in statu nascendi im Allgemeinen eine grössere Reactionsfähigkeit zeigen als im freien, als eine Unterstützung der Ansicht von der Constitution der elementaren Gase anzusehen sein, da nach dieser Ansicht auch freie Gase, wenn sie chemisch wirken sollen, sich ebenso gut erst in Atome spalten müssen wie zusammengesetzte. Diese Spaltung aber wird in den als einfache Addition oder Substitution bezeichneten Fällen nicht durch zwei verschiedene im gleichen Sinne wirkende und sich deshalb unterstützende Affinitäten bewirkt (s. das Schema auf S. 112), sondern ist in solchen Fällen nur das Resultat einer einzigen Affinität, z. B.

$$CuO + Cl_2 = CuCl_2 + O$$



Wenn hier die zwei verbundenen Chloratome den Sauerstoff verdrängen sollen, müssen sie sich zuvörderst trennen. Diese Trennung aber kann nur unter dem Einfluss der Affinitäten des Kupferatomes erfolgen, während das mit letzteren verbundene Sauerstoffatom der Trennung selbstverständlich Widerstand leisten wird. Die Reaction setzt daher zwei Trennungen voraus, welche nur durch die Verwandtschaft zwischen Kupfer und Chlor bewirkt werden können. Hat man dagegen

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$



so zieht das Kupferatom ebenfalls 2Cl an, während gleichzeitig das Sauerstoffatom die zwei damit verbundenen H anzieht. Die anziehende Wirkung, welche die Trennung der vorhandenen Moleküle erstrebt, ist daher in diesem Falle doppelt so gross als im ersteren, und hieraus erklärt es sich, weshalb Kupferoxyd leichter durch Chlorwasserstoff als durch freies Chlor zersetzt wird.

Da sich diese Thatsache, welche in allen unter dem Einfluss des status nascens verlaufenden Reactionen zahlreiche Analogien hat, unter der Annahme der obigen beiden Hypothesen noch weit ungezwungener und natürlicher erklärt, als das früher möglich war, so muss sie im Einklang mit den Gesetzen der inductiven Logik als eine neue und sehr beachtenswerthe Unterstützung jener Hypothesen angesehen werden.

§ 3. Repetition.

272. Was ist eine chemische Gleichung? 273. Wie lässt sich eine solche in eine numerische Gleichung umwandeln? 274. Wozu können die chemisch-numerischen Gleichungen dienen?

275. Erkläre die Ausdrücke Werthigkeit oder Valenz, Verwandtschaftseinheit. 276. Was haben die Ausdrücke einwerthig, zweiwerthig etc. zu bedeuten? 277. Welche Metalloide sind einwerthig, zweiwerthig, dreiwerthig etc, welche Metalle einwerthig, zweiwerthig, dreiwerthig etc.? 278. Vergleiche die Werthigkeitsgruppen mit den Gruppen, in welche die Elemente eingetheilt wurden (S. 120 und 82). 279. Welche Uebereinstimmungen und welche Abweichungen lassen sich dabei erkennen? 280. Welches ist der wissenschaftliche Charakter der Werthigkeitshypothese, d. h. ist sie als sicher begründet zu betrachten oder nicht? 281. Welche Meinungsverschiedenheiten herrschen in Bezug auf dieselbe im Allgemeinen sowie im Besonderen unter den Chemikern? 282. Was geschieht, wenn sich 2 ein- oder mehrwerthige Atome miteinander verbinden? 283. Welche Verschiedenheiten sind hier bei mehrwerthigen Atomen möglich? 284. Was versteht man unter gesättigten und ungesättigten Verbindungen? 285. In welcher Weise regelt die Werthigkeit die Vertretung der Atome bei Substitutionen und Wechselzersetzungen? 286. Was heisst es, Atome oder Atomgruppen sind äquivalent?

287. Welche Elemente kommen in der Natur im freien Zustande vor? 288. Welche gehören zu den Hauptbestandtheilen des Mineralreiches? 289. Welche sind die hauptsächlichsten der organischen Körper? 290. Welche finden sich in letzteren in geringerer Menge?

291. Welche kommen als normale Bestandtheile der organischen Körper gar nicht vor?

292. Wie ist es zu erklären, dass die Hauptmasse der festen Erdrinde aus oxydirten Producten besteht? 293. Welche Rolle spielt der Sauerstoff beim Lebensprocess der Thiere? 294. Durch welchen Process gelangt der Kohlenstoff der gestorbenen Thier- und Pflanzenkörper wieder in den Kreislauf der Natur? 295. Wie gross ist das absolute Gewicht der ganzen Atmosphäre? 296. Wie gross das ihrer Bestandtheile: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure? 297. Wie kommt es, dass das Gleichgewicht zwischen Kohlensäure und Sauerstoff in der Atmosphäre sich fortwährend erhält? 298. Welche Metalle finden sich in der Natur zum grössten Theil im oxydirten Zustande? 299. Durch welchen Process gewinnt man dieselben im metallischen Zustande? 300. Welchem Process müssen die natürlichen metallischen Sulphide vorher unterworfen werden, wenn man die Metalle daraus darstellen will? 301. Welche Bedingungen müssen bei der Reduction der metallischen Oxyde erfüllt sein? 302. Wie kommt es, dass unter den gegenwärtig bestehenden Verhältnissen der Natur die Metalle aus den Erzen sich nicht von selbst reduciren können? 303. Welches ist das einzige Element, das von der Natur ohne Menschenzuthun aus seinem Oxyde wieder in den brennbaren Zustand zurückgeführt werden kann?

304. Welche Oxyde sind gasförmig? 305. Welche fest? 306. Welche Oxyde sind in Wasser leicht löslich? 307. Welche unlöslich? 308. Welche schwer löslich? 309. Welche Oxyde reagiren sauer? 310. Welche alkalisch? 311. Welche indifferent? 312. Welche Oxyde lassen sich durch blosses Erhitzen reduciren? 313. Welche Eigenschaften muss ein Körper besitzen, wenn er als Reductionsmittel dienen soll? 314. Welches ist das am meisten gebrauchte Reductionsmittel? 315. Warum kann Schwefel nicht als Reductionsmittel dienen?

316. Durch welche äusseren Eigenschaften unterscheiden sich die Chloride im Allgemeinen von den Oxyden? 317. Weshalb kann Chlor in der Natur nicht in freiem Zustande vorkommen? 318. Welche beiden Hauptarten von Säuren unterscheidet man? 319. Wie lässt sich Chlorwasserstoffsäure auf directem Wege darstellen? 320. Wie könnte man sie auf indirectem Weg gewinnen? 321. Wie kann man Oxyde in Sulphide umwandeln und umgekehrt? 322. Wie kann man Oxyde in Chloride umwandeln und umgekehrt? 323. Wie kann man Sulphide in Chloride umwandeln und umgekehrt?

324. Wodurch unterscheiden sich die chemischen Vorgänge von

den physikalischen? 325. Was ist ein chemisches Element? 326. Was eine chemische Verbindung? 327. Wieviel chemische Elemente kennt man? 328. Wieviel und welche davon sind nöthig zur Aufrechterhaltung der grossen Versältnisse in der Natur?

329. Was ist ein Atom? 330. Was ist ein Molekül? 331. Weshalb nöthigen uns die chemischen Erscheinungen zur Annahme von Atomen? 332. Was ist Atomgewicht und Atomvolum? 333. Was Moleculargewicht und Molecularvolum? 334. Weshalb können die Molecularvolume nicht constant sein? 335. Welche Regelmässigkeit zeigen die Molecularvolume der gasförmigen Körper?

336. Welche (wahren) Elemente waren bereits im Alterthum bekannt? 337. Seit wann kennt man die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft? 338. Seit wann die Zusammensetzung des Wassers? 339. Welche Ansicht hatte man im vorigen Jahrhundert über die Natur des Verbrennungsprocesses? 340. Welche Bedeutung hat die Entdeckung des Sauerstoffs für die Entwicklung der Chemie?

ZWEITER CURSUS.

Erster Abschnitt.

Salze (Verbindungen höherer Ordnung).

Verbindungen höherer Ordnung sind solche, welche mehr als zwei Elemente enthalten. Sie heissen *ternär, quaternär* etc., je nachdem sie aus drei, vier etc. Elementen bestehen. Die wichtigsten Verbindungen dieser Art sind in der anorganischen Chemie die *Salze*.

ERSTES CAPITEL.

Darstellung von Salzen aus Basen und Säuren.

Einleitung.

Alle chemischen Processe, bei denen das Wasser (als Flüssigkeit, nicht als Dampf) eine Rolle spielt, heissen *Reactionen auf nassem Wege*, während alle übrigen, bei denen entweder geschmolzene oder gasförmige Substanzen aufeinander einwirken, *Reactionen auf trocknem Wege* genannt werden.

Das Wasser wirkt nicht nur als Lösungsmittel, sondern spielt in vielen Fällen eine chemische Rolle, indem es mit seinen Bestandtheilen in eine chemische Verbindung eintritt. Dies zeigen folgende Versuche.

54. Versuch: **a.** Man verbrenne Kalium oder Natrium in einer offenen Schale über der Lampe, lasse (bedeckt) erkalten und tröpfle nachher vorsichtig Wasser zu. — **b.** Man übergiesse gebrannten Kalk mit so viel Wasser, dass er sich damit vollsaugt. — **c.** Man bringe wasserfreie Schwefelsäure SO_3 (dargestellt durch vorsichtige Destillation von Nordhäuservitriolöl) mit nicht zu grossen Mengen Wasser in Berührung.

Beobachtung: In allen drei Fällen wirkt das Wasser energisch auf die Oxyde ein, wobei sich bedeutende Wärme entwickelt: **a.** Jeder Tropfen Wasser,

der das trockne Kali oder Natron berührt, bringt ein lebhaftes Zischen hervor, und wenn man nicht zuviel Wasser hinzugesetzt hat, entsteht eine trockne Masse daraus. — **b.** Der Kalk braust mit dem Wasser lebhaft auf und verwandelt sich in ein trocknes Pulver (gelöschter Kalk). — **c.** Die wasserfreie Schwefelsäure löst sich rasch unter Zischen in Wasser zu einer öligen Flüssigkeit auf.

Ergebniss: Das Wasser verbindet sich chemisch sowohl mit Kali und Natron als auch mit Kalk und wasserfreier Schwefelsäure zu neuen Verbindungen, welche die Elemente des Wassers enthalten:

$$K_2O + H_2O = K_2O,H_2O$$
$$CaO + H_2O = CaO,H_2O$$
$$SO_3 + H_2O = SO_3,H_2O.$$

Fast alle Basen sowie die meisten Säuren gehen mit dem Wasser ähnliche Verbindungen ein, z. B.:

$$N_2O_5 + H_2O = N_2O_5,H_2O$$
$$Cl_2O_5 + H_2O = Cl_2O_5,H_2O$$
$$Cl_2O + H_2O = Cl_2O,H_2O$$
$$CuO + H_2O = CuO,H_2O$$
etc. etc.

Bemerkt sei noch, dass von den bekannteren (in der Tabelle S. 87) aufgeführten Säuren nur die Kohlensäure und die schweflige Säure Verbindungen mit Wasser nicht eingehen.

Die neu entstandenen Verbindungen K_2O,H_2O etc. sind ternär und heissen *Hydrate*: Kalihydrat, Kalkhydrat, Schwefelsäurehydrat, die ursprünglichen wasserfreien Substanzen zum Unterschiede davon *Anhydride*. Hydrate sind bestimmte chemische Verbindungen und keine blos mechanischen Gemenge von Wasser und Anhydrid.

Beim Kalkhydrat ergiebt sich dies sogleich aus dem vollständigen Verschwinden alles flüssigen Wassers, beim Kalihydrat und Schwefelsäurehydrat daraus, dass beide selbst durch starkes Erhitzen nicht wieder von Wasser befreit werden können.

Die gewöhnliche käufliche (englische) Schwefelsäure ist **Schwefelsäurehydrat** und lässt sich unverändert als solches destilliren. Ihr Siedepunkt liegt constant bei 326°. Die rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure (Vitriolöl) ist ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat und Anhydrid.

§ 1. Darstellung von Salzen durch Wechselwirkung von Oxysäuren und Oxybasen.

55. Versuch: Käufliches Aetzkali (Kalihydrat) wird in einem Becherglase mit conc. Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) übergossen.

Beobachtung: Beide Substanzen wirken höchst energisch auf einander

ein. Unter starker Erhitzung entweichen grosse Mengen von Wasserdampf. Man erhält eine feste Verbindung, die sich unter Zusatz von nicht zuviel Wasser in ein feines Krystallpulver löst. Bei vorsichtigem Zusatz unter Prüfung mit blauem und rothem Lackmuspapier lässt sich ein Mischungsverhältniss von Säure und Base erreichen, bei welchem die neu entstandene Verbindung weder auf blaues noch rothes Lackmus wirkt. Der Geschmack ist dann weder ätzend noch sauer, sondern salzig.

Ergebniss: Kalihydrat und Schwefelsäurehydrat wirken chemisch aufeinander ein. Beide verbinden sich unter Abscheidung von Wasser:

$$K_2O,H_2O + SO_3,H_2O = K_2O,SO_3 + 2H_2O.$$

Dieser Process ist eine *Wechselzersetzung*, bei welcher sich nicht wie früher Atome, sondern binäre Verbindungen gegenseitig vertreten: Das H_2O des Schwefelsäurehydrates wird durch das K_2O des Kalihydrates und umgekehrt das H_2O des Kalihydrates durch SO_3 des Schwefelsäurehydrates verdrängt.

Der neu entstandene Körper K_2O,SO_3 ist ein Salz und heisst **Schwefelsaures Kali**; das Komma in der Formel soll andeuten, dass er aus Schwefelsäure und Kali besteht.

Verbindungen solcher Art giebt es ausserordentlich viele. Sie heissen *Salze* und zwar zum Unterschiede von den sogenannten Haloidsalzen (vgl. S. 65) *Oxysalze*. Im Allgemeinen kann jede Oxysäure mit jeder Oxybase mindestens ein Salz bilden. Ausnahmen sind vorhanden.

Die Benennung der Salze deutet ihre Zusammensetzung an, z. B. kohlensaures Kali, phosphorsaures Natron, salpetersaurer Baryt, chlorsaures Kali arsenigsaures Kupferoxyd etc. Aus früheren Zeiten, da man die Zusammensetzung der Salze und ihre chemische Natur noch nicht kannte, haben sich andere Bezeichnungen (Trivialnamen) erhalten, z. B. Eisenvitriol, Kupfervitriol, Zinkvitriol (für schwefelsaures Eisenoxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd), Pottasche (für kohlensaures Kali), Soda (für kohlensaures Natron), Gyps (für schwefelsauren Kalk) u. s. w. Hierüber später Näheres.

Die Salze haben gewisse allgemeinen Eigenschaften, doch nicht in dem Sinne, dass sich durch Aufzählung derselben eine umfassende Definition des Begriffes Salz geben liesse.

1. Löslichkeit und Unlöslichkeit: Mit Wasser zusammengebracht gehen viele Salze mehr oder weniger leicht in den flüssigen Zustand über (lösen sich in Wasser). Schwer lösliche Salze sind solche, die wenig Wasser zur Lösung brauchen; unlösliche Salze werden von Wasser gar nicht verändert.

Da die Haloidsalze (Chloride etc.) in ihrem äusseren Verhalten, namentlich zu Wasser, grosse Analogie mit den Oxysalzen zeigen, mögen sie hier gleich mit in Betracht gezogen werden.

Löslich sind: 1. alle Chloride mit Ausnahme von Chlorsilber (ganz unlöslich), Chlorblei und Quecksilberchlorür (sehr schwer löslich),

2. alle salpetersauren Salze,
3. alle schwefelsauren Salze mit Ausnahme von schwefelsaurem Baryt (ganz unlöslich), schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Kalk (schwer löslich),
4. alle alkalischen (Kali- und Natron-) Salze mit ganz vereinzelten Ausnahmen solcher, welche seltenere, hier nicht in Betracht kommende Säuren enthalten.

Unlöslich sind: 1. Alle kohlensauren Salze mit Ausnahme der alkalischen,

2. alle phosphorsauren Salze mit Ausnahme der alkalischen,
3. alle kieselsauren Salze mit Ausnahme der alkalischen,
4. alle borsauren Salze mit Ausnahme der alkalischen,
5. alle oben bei den löslichen Salzen angegebenen Ausnahmen.

Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der Salze mit der Temperatur zu: Heisses Wasser löst mehr von demselben Salze auf als kaltes und zwar für jede Temperatur in der Regel bestimmte Mengen (Ausnahmen: Kochsalz oder Chlornatrium in warmem Wasser fast ebenso löslich wie in kaltem, Gyps oder schwefelsaurer Kalk in warmem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem). Gesättigte Lösungen sind solche, die bei der betreffenden Temperatur ihr Maximum von Salz enthalten. Sie scheiden beim Abkühlen (mit obigen Ausnahmen) entsprechende Mengen von Salz aus. Die hierbei zurückbleibende Salzlösung ist gesättigt und heisst *Mutterlauge.*

Salzlösungen haben einen höheren Siedepunkt als Wasser.

2. Krystallisation: Viele Salze besitzen Krystallgestalt und nehmen dieselbe in der Regel an, wenn sie sich aus Lösungen abscheiden oder wenn sie aus dem geschmolzenen Zustande beim Abkühlen erstarren. Viele krystallisirte Salze enthalten chemisch gebundenes Wasser *(Krystallwasser)* in bestimmtem, doch bei den einzelnen Salzen verschiedenem Molecularverhältnisse, z. B.

Kohlensaures Natron	$= Na_2O,H_2O + 10H_2O$
Schwefelsaures Natron	$= Na_2O,SO_3 + 10H_2O$
Schwefelsaurer Kalk	$= CaO,SO_3 + 2H_2O$
Schwefelsaure Magnesia	$= MgO,SO_3 + 7H_2O$
Schwefelsaures Eisensoxydul	$= FeO,SO_3 + 7H_2O$
Schwefelsaures Zinkoxyd	$= ZnO,SO_3 + 7H_2O$
Schwefelsaures Kupferoxyd	$= CuO,SO_3 + 5H_2O$

56. Versuch: Kupfervitriol wird in einer offenem Schale vorsichtig unter Umrühren hinreichend lange erwärmt. Nachher lässt man in einem geschlossenen Gefässe erkalten und giesst rasch unter Umrühren mit einem Thermometer etwa den dritten Theil von dem Gewichte des Kupfervitrioles kaltes Wasser zu.

Beobachtung: Die blauen Krystalle zerfallen zu einem weissen trocknen staubförmigen Pulver, welches sich nach dem Wasserzusatz rasch wieder in eine blaue krystallinische trockne Masse verwandelt, wobei die Temperatur bis gegen 100° steigt.

Ergebniss: Kupfervitriol verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser (wasserfreier Kupfervitriol) und nimmt dasselbe unter Neubildung der Krystallgestalt und starker Erwärmung wieder auf.

Ganz analog verhalten sich die anderen krystallwasserhaltigen Salze: Einige (z. B. kohlensaures Natron) verlieren das Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur (verwittern). Bei dieser Entwässerung tritt nicht selten ein Farbenwechsel ein. Die Wiederaufnahme des Krystallwassers erfolgt immer unter Wärmeentwicklung.

Auch Haloidsalze, z. B. Kobaltchlorür, Chlorzinn, Chlorcalcium krystallisiren unter Aufnahme von Wasser, geben dasselbe beim Erwärmen ab (blassrothes krystallisirtes Kobaltchlorür wird hierbei lebhaft blau, HELLOT'S sympathetische Tinte) und nehmen es unter Erhitzung wieder auf.

Das Krystallwasser ist keine wesentliche Bedingung für die Krystallisation der Salze im Allgemeinen: Salpetersaures Kali, Chlornatrium und sehr viele andere krystallisiren wasserfrei. Wenn man ein krystallisirtes Salz in kaltem Wasser unter Umrühren rasch zur Lösung bringt, so findet Abkühlung statt. Bei einigen sinkt die Temperatur bedeutend, nicht selten tief unter 0° (Kältmischungen).

3. Normale (neutrale), saure und basische Salze. Doppelsalze. Nicht alle Salze reagiren neutral.

57. Versuch: Man prüfe die Lösungen von kohlensaurem Kali, borsaurem Natron (Borax), schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Baryt, schwefelsaurer Magnesia, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chloraluminium, schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul, salpetersaurem Kupferoxyd und Eisenchlorid mit blauem und rothem Lackmuspapier.

Beobachtung: Alkalisch reagiren kohlensaures Kali und borsaures Natron; neutral reagiren schwefelsaures Natron, salpetersaurer Baryt, schwefelsaure Magnesia, Chlornatrium, Chlorcalcium; sauer reagiren Chloraluminium, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, salpetersaures Kupferoxyd und Eisenchlorid.

Ergebniss: Es folgt hieraus, dass sich nicht in allen Salzen Säure und Base völlig neutralisirt haben, wenigstens soweit dies die Reaction betrifft. Auch durch Prüfung mit dem Geschmack erkennt man dies: die alkalisch reagirenden Salze haben noch einen schwach ätzenden, die sauer reagirenden einen säuerlichen Geschmack.

Die Ursache hiervon liegt nicht allein in der quantitativen Zusammensetzung der Salze (bezüglich der relativen Mengen von Säuren

und Base), sondern namentlich auch in der Natur der Säure und der Base.

Schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul haben eine ganz analoge Zusammensetzung: Sie enthalten auf 1 Mol. Base 1 Mol. Säure. Dennoch reagiren die beiden ersteren neutral, die beiden letzteren sauer. Auch in den kohlensauren Salzen der Alkalien sind gleiche Moleküle Base und Säure enthalten. Trotzdem reagiren ihre Lösungen alkalisch. Im Allgemeinen gilt über die Reaction folgende Regel: Bei analoger Zusammensetzung reagiren Salze aus starken Basen und starken Säuren neutral, Salze aus starken Säuren und schwachen Basen sauer, Salze aus starken Basen und schwachen Säuren alkalisch.

Starke Basen sind: Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia; **schwache Basen** sind: Aluminiumoxyd und die Oxyde der schweren Metalle (in der Eisengruppe sind im Allgemeinen die Oxydule stärker basisch als die Oxyde).

Starke Säuren sind: Schwefelsäure, Salpetersäure; ferner etwas weniger stark Phosphorsäure, Oxalsäure; **schwache Säuren** sind die übrigen, namentlich schweflige Säure, Kohlensäure, Kieselsäure und die Metallsäuren.

Bei den Haloidsalzen trägt das Chlor den Charakter eines stark sauren Elements, das Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium den Charakter stark basischer, die übrigen Metalle den schwachbasischer Metalle.

Wenn man nun in der Chemie normale, saure und basische Salze unterscheidet, so ist dafür nur die Zusammensetzung massgebend, und nicht die Reaction. Für jede Säure und jede Base existirt ein gewisses Molecularverhältniss, nach welchem ihre normalen Salze zusammengesetzt sind. Giebt es nun ausser diesem noch andere Salze, aus derselben Säure und derselben Base bestehend, welche relativ mehr Säure resp. mehr Base enthalten als jene, so werden diese *saure Salze* resp. *basische Salze* genannt, z. B.

K_2O,SO_3	$K_2O,SO_3 + H_2O,SO_3$;
Norm. schwefels. Kali	Saur. schwefels. Kali
Na_2O,CO_2	$Na_2O,CO_2 + H_2O,CO_2$
Norm. kohlens. Natron	Saur. kohlens. Natron.

Den Grad der Acidität und Basicität pflegt man durch Vorsetzung eines Zahlwortes zu unterscheiden, z. B. zweifach-kohlensaures Kali, zweifach-kohlensaures Natron, zweifach-chromsaures Kali, halb-schwefelsaures Kali, halb-schwefelsaures Zinkoxyd, drittel-, zweidrittel-, sechstel-schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w. Selbstverständlich ändert sich die Reaction mit dem Grade der Basicität oder Acidität. Neutrales kohlensaures Natron z. B. reagirt alkalisch, saures kohlens. Natron neutral, normales schwefelsaures Zinkoxyd reagirt sauer, die basischen Salze neutral u. s. w. — Allgemeine,

für alle Salze, geltende Regeln zur Feststellung ihres Sättigungsgrades giebt es nicht. Die Lehre von den sauren und basischen Salzen ist sehr verwickelt und ist erst auf Grund eines eingehenderen Studiums der Chemie richtig zu verstehen.

4. Doppelsalze enthalten eine Säure und zwei Basen und werden dem entsprechend benannt, z. B.

Schwefelsaure Kali-Thonerde (Alaun),

$$Ka_2O,SO_3 + Al_2O_3,3SO_3 + 24H_2O$$

Schwefelsaures Kali-Eisenoxyd (Eisenalaun),

$$Ka_2O,SO_3 + Fe_2O_3,3SO_3 + 24H_2O$$

Schwefelsaures Kali-Chromoxyd (Chromalaun),

$$Ka_2O,SO_3 + Cr_2O_3,3SO_3 + 24H_2O$$

Kohlensaures Kali-Natron,

$$Ka_2O,CO_2 + 2(Na_2O,CO_2) + 18H_2O$$

etc. etc.

Auch Halogene bilden Doppelverbindungen ähnlicher Art, z. B.:

Kalium-Aluminiumchlorid $2KaCl,Al_2Cl_6$
Kalium-Zink-Chlorid $2KaCl,ZnCl_2$

Die Oxydoppelsalze sind quaternär, die Haloiddoppelsalze ternär, Richtiger ist es, die letzteren mit den einfachen Doppelsalzen zu vergleichen, wie ja auch die einfachen Haloidsalze (Chloride etc.) mit den Oxyden (Oxybasen) in Parallele zu stellen sind.

Es muss hier eine eigenthümliche Base erwähnt werden, welche sich den starken Basen, Kali und Natron, in ihren Reactionen ganz analog verhält, aber von letzteren in ihrer Zusammensetzung gänzlich abweicht: Das

Ammoniak, richtiger **Ammoniumoxyd,** bekannt unter dem Namen Salmiakgeist. Sie schmeckt ätzend, bläut Lackmuspapier sehr stark und bildet mit Säuren gut charakterisirte Salze. Sie unterscheidet sich aber von den eigentlichen Alkalien (Kali und Natron) zunächst durch ihre Flüchtigkeit und heisst deshalb *flüchtiges Alkali*, ausserdem aber durch die Zusammensetzung. Das Ammoniumoxyd ist nämlich das Oxyd eines zusammengesetzten, aus Stickstoff und Wasserstoff bestehenden, bis jetzt noch nicht isolirten einwerthigen „Radicals" H_4N, also gleich $(H_4N)_2O$. Bezeichnet man dieses Radical H_4N mit dem Symbol Am, so sind die Formeln der Ammoniaksalze (auch kurzweg aber fälschlich Ammoniaksalze genannt) und des Ammoniumoxydhydrates denen der Kali- und Natronsalze resp. des Kali- und

Natronhydrates ganz analog, z. B.: K_2O,SO_3 und Am_2O,SO_3; K_2O,H_2O und Am_2O,H_2O etc. Doppelsalze des Ammoniumoxyds sind:

Schwefelsaure Ammoniumoxyd-Magnesia,

$$Am_2O,SO_3 + MgO,SO_3 + 6H_2O$$

Schwefelsaures Ammoniumoxyd-Eisenoxydul,

$$Am_2O,SO_3 + FeO,SO_3 + 6H_2O$$

Chlorammonium-Magnesium,

$$AmCl + MgCl_2 + 6H_2O.$$

etc. etc.

§ 2. Darstellung von Haloidsalzen auf nassem Wege durch Einwirkung von Hydrosäuren auf Oxybasen.

Haloidsalze (Chloride) wurden bereits, abgesehen von der Darstellung derselben durch Addition von Chlor und Metall und durch Substitution von Chlor in Oxyden, auf trocknem Wege gewonnen durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf trockne Oxyde (vgl. S. 110). Sie bilden sich auch durch Einwirkung wässriger Hydrosäuren auf gelöste oder ungelöste Oxybasen.

58. Versuch: a. Man neutralisirt unter Prüfung mit Lackmus Natronhydrat durch wässrige reine Salzsäure und dampft zur Trockne. — b. Man erhitzt Kupferoxyd, Zinkoxyd, Quecksilberoxyd mit reiner wässriger Salzsäure und dampft zur Trockne.

Beobachtung: a. Man erhält beim Eindampfen Krystalle von reinem Kochsalz. — b. Man erhält grünes Kupferchlorid, resp. gelbes Eisenchlorid und farbloses Quecksilberchlorid. Die überflüssige Salzsäure lässt sich durch Abdampfen völlig entfernen.

Ergebniss: Auch in wässriger Lösung zersetzen sich basische Oxyde und Chlorwasserstoff wechselseitig:

$$Na_2O,H_2O + 2HCl = 2NaCl + 2H_2O,$$

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O \text{ etc.}$$

Das Wasser spielt hierbei nun die Rolle des Lösungsmittels. Auch wird in der Base enthaltenes Hydratwasser abgeschieden. Denn die hier auf nassem Wege dargestellten Haloidsalze haben ganz dieselben Eigenschaften wie die auf trocknem Wege gewonnenen und enthalten kein Wasser.

Diese Reaction lässt sich zur bequemeren Darstellung von Haloidsalzen benutzen, da man hier nicht erst nöthig hat, Chlor oder Salzsäuregas darzustellen.

Die in diesem Capitel besprochenen Reactionen ergeben ausser den früher (S. 46) besprochenen Unterschieden von Säuren und Basen

noch einen neuen, nämlich die Fähigkeit derselben, sich wechselseitig zu neutralisiren und Salze zu bilden. Hiernach lässt sich auf Grund aller bisherigen Erfahrungen folgende Definition aufstellen:

Säuren schmecken (wenn löslich) sauer und färben Lackmus roth, Basen schmecken (wenn löslich) ätzend und färben Lackmus blau; beide verbinden sich zu Salzen, in denen ihre Eigenschaften ganz oder theilweise aufgehoben sind.

Hauptergebniss: Salze sind Verbindungen von Säuren und Basen, in welchen die charakteristischen Eigenschaften der letzteren völlig oder zum Theil aufgehoben (neutralisirt) sind. Sie können durch directe Verbindung (Wechselzersetzung) von Säuren und Basen entstehen. Oxysalze sind ternäre (oder quaternäre), Haloidsalze binäre Verbindungen.

§ 3. Repetition.

341. Was sind Reactionen auf nassem und auf trocknem Wege? 342. Welche doppelte Rolle kann das Wasser bei chemischen Reactionen spielen? 343. Was sind Hydrate und Anhydride? 344. Was sind Salze und wie können sie entstehen? 345. Wie benennt man Salze? 346. Wie schreibt man ihre Formeln? 347. Wie verhalten sich die Salze zu Wasser? 348. Was bedeuten die Ausdrücke: Lösung, gesättigte Lösung, Mutterlauge? 349. Wie verhalten sich die Salzlösungen beim Sieden?

350. Auf welche Weise lassen sich Salze in krystallinischem Zustande gewinnen? 351. Was ist Krystallwasser? 352. Enthalten alle krystallisirten Salze Krystallwasser? 353. Benenne einige Krystallwasser haltende Salze unter Angabe der Formel. 354. Auf welche Weise lässt sich das Krystallwasser entfernen? 355. Welche äusseren Veränderungen erleiden hierbei die Krystalle? 356. Auf welche Weise nehmen sie ihr Krystallwasser wieder auf und welche Veränderungen erleiden sie hierbei? 357. Wie sind die Wärmeverhältnisse bei der Aufnahme des Krystallwassers? 358. Welche Wärmeveränderungen treten ein, wenn man krystallisirte Salze in Wasser löst?

359. Durch welche Namen unterscheidet man die Salze nach ihrer Acidität resp. Basicität? 360. Welche Bedeutung haben diese Benennungen nicht? 361. Welche Salze reagiren im Allgemeinen sauer, alkalisch oder neutral? 362. Welches sind die wichtigsten starken und schwachen Basen, starken und schwachen Säuren? 363. Wie reagiren

kohlensaures Natron, salpetersaures Kali, salpetersaurer Baryt, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia, schwefels. Thonerde, salpeters. Kupferoxyd, Eisenchlorid?

364. Was sind Doppelsalze? 365. Benenne einige der wichtigsten aus der Classe der Oxy- und Haloiddoppelsalze.

366. Was ist Ammoniumoxyd und welches ist sein chemischer Charakter? 367. Mit welchen Basen hat das Ammoniumoxyd die meiste Aehnlichkeit, wodurch aber unterscheidet es sich von denselben?

368. Wie wirken Oxybasen und wässrige Hydrosäuren aufeinander ein? 369. Nenne Beispiele. 370. Welche Rolle spielt hierbei das Wasser? 371. Welches sind alle bisher bekannt gewordenen Methoden zur Darstellang von Chloriden? 372. Wie könnte man auf bequeme Weise Chlorcalcium, Chlormagnesium, Kupferchlorid etc. gewinnen?

373. Wie lassen sich auf Grund aller bisherigen Erfahrungen Säuren und Basen unterscheiden?

ZWEITES CAPITEL.

Darstellung von Salzen durch Einwirkung von Säuren auf Metalle.

Dieses Capitel wird zeigen, dass sich viele Salze, die man nach der im vorigen Capitel behandelten Reaction durch Einwirkung von Säuren auf Basen erhält, auch durch Auflösen der betreffenden Metalle in Säuren darstellen lassen.

§ 1. Auflösung von Metallen in verdünnter Schwefel- und Salzsäure.

59. Versuch: Man nehme vier Bechergläser, bringe in 1 und 2 granulirtes Zink, in 3 und 4 zerschnittenen Eisendraht, giesse zu 1 und 3 reine concentrirte Salzsäure, zu 2 und 4 reine verdünnte Schwefelsäure. Nach Beendigung der Reaction filtrire man, wenn nöthig, die über den noch vorhandenen Metallresten stehenden Flüssigkeiten, concentrire dieselben durch Abdampfen und lasse erkalten.

Beobachtung: In allen vier Fällen entwickelt sich Wasserstoff und die Metalle werden theilweise (je nach der Menge der zugesetzten Säuren) gelöst. Nach dem Erkalten ist die Lösung 1 zu einer farblosen krystallinischen Masse erstarrt. Aus 2 haben sich grasgrüne, aus 3 farblose, aus 4 blassgrünlich blaue Krystalle abgeschieden.

Ergebniss: Die entstandenen Verbindungen sind offenbar Salze, und zwar 1 und 2 Haloidsalze (Chloride): Zinkchlorid und Eisenchlorür (nicht Chlorid), 3 und 4 dagegen schwefelsaure Salze: schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul (nicht Oxyd). Die Reactionen können nur folgende sein:

1. $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2H$,
2. $Fe + 2HCl = FeCl_2 + 2H$,
3. $Zn + SO_3,H_2O = ZnO,SO_3 + 2H$,
4. $Fe + SO_3,H_2O = FeO,SO_3 + 2H$.

Zahlreiche andere Metalle, aber keineswegs alle, lösen sich gleichfalls in Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure zu Chloriden resp. Schwefelsäuresalzen auf. Die Lösung erfolgt mit sehr verschiedener Lebhaftigkeit.

1. Die *Metalle der Kalium-, Magnesium und Calciumgruppe* zersetzen die Salzsäure heftig unter stürmischer Wasserstoffentwicklung, die verdünnte Schwefelsäure mit geringerer Heftigkeit.

2. Die *Metalle der Aluminiumgruppe* lösen sich leicht in Salzsäure, weniger leicht in Schwefelsäure.

3. Die *Metalle der Eisengruppe* lösen sich ebenfalls in beiden Säuren, und zwar: Mangan und Zink in beiden sehr leicht, Eisen etwas weniger leicht.

4. Die *Metalle der Zinngruppe* sind im Allgemeinen unlöslich in beiden. Nur Zinn löst sich in warmer Salzsäure wenig lebhaft, in Schwefelsäure dagegen nicht.

5. Die *Metalle der Bleigruppe* sind mit Ausnahme des Cadmiums in beiden Säuren unlöslich.

Hiernach sind unlöslich in kalter *verdünnter* Schwefelsäure und Salzsäure: Zinn, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismuth; in warmer Salzsäure unlöslich: Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismuth. Die edlen Metalle lösen sich in beiden Säuren nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme.

Unter Mitwirkung des elektrischen Stromes gelingt es nun aber auch, einige von den Metallen, die in den betreffenden Säuren unlöslich sind, zu lösen, z. B. Kupfer in Schwefelsäure und Salzsäure. Man verbindet das Metall mit dem positiven Pole und schliesst den Strom, alsdann entwickelt sich am negativen Pole Wasserstoff.

§ 2. Formeln und Nomenclatur der Salze.

Die im ersten Capitel besprochenen Reactionen führten zu der Ansicht, dass die Sauerstoffsalze, weil sie aus Säuren und Basen *ent*stehen, auch aus Säuren und Basen *be*stehen, und darauf beruht sowohl die Schreibweise der Salze durch Formeln als auch ihre Benennung *(Nomenclatur)*. Hiernach besteht also jedes Oxysalz zunächst aus zwei *näheren* Bestandtheilen und erst diese dann aus den *entfernteren* oder den Elementen, z. B.

$$SO_3,ZnO$$

$$\overbrace{SO_3 \qquad\qquad ZnO}$$

$$\overbrace{S \qquad O_3} \qquad \overbrace{Zn \qquad O}$$

oder bei einem Doppelsalze, z. B. dem Alaun

$$(K_2O,SO_3 + Al_2O_3,3SO_3)$$

$$\overbrace{K_2O,SO_3 \qquad\qquad Al_2O_3,3SO_3}$$

$$\overbrace{K_2O \qquad SO_3} \qquad \overbrace{Al_2O_3 \qquad 3SO_3}$$

$$\overbrace{K_2 \quad O} \; \overbrace{S \quad O_3} \; \overbrace{Al_2 \quad O_3} \; \overbrace{3S \quad 3O_3}$$

Diese Anschauungsweise von der „Constitution der Salze" wird *Dualismus* genannt und die darauf gegründete Theorie der Salze: *Binärtheorie*, nach welcher sich Elemente unmittelbar immer nur zu zwei, und erst binäre Verbindungen wiederum miteinander verbinden können.

Die Binärtheorie war seit der Begründung der antiphlogistischen Chemie bis gegen die Mitte des 19. Jahrhunderts hin die einzig giltige. Jetzt aber ist sie beinahe von allen Chemikern verlassen. Schon die Reactionen des vorigen Paragraphen zeigen ihre Unhaltbarkeit, denn hier sahen wir Salze direct aus Metallen entstanden, ohne dass sich vorher in irgend wie wahrnehmbarer Weise das Oxyd des Metalles gebildet hätte: Das Metall trat unmittelbar substituirend in das Molekül der Säure unter Verdrängung von Wasserstoff und verband sich mit dem noch übrigen Atomcomplex, d. h. ein Element verband sich mit einer binären Verbindung. Will man daher nicht weiter gehen als die Erfahrung reicht, so darf man auch den Formeln der Salze keine Gestalt geben, welche ausschliesslich der einen Entstehungsweise (aus Säuren und Basen) Rechnung trägt.

Man wird also richtiger das schwefelsaure Kali nicht K_2O,SO_3 sondern

$$\mathbf{K_2SO_4}$$

schreiben müssen.

Selbstverständlich käme dann dem Schwefelsäurehydrat, aus dem dieses Salz entsteht, nicht die Formel SO_3,H_2O, sondern besser

$$\mathbf{H_2SO_4}$$

zu und die Entstehung des schwefelsauren Kalis aus verdünnter Schwefelsäure und Kaliummetall würde durch die Formel

$$H_2SO_4 + K_2 = K_2SO_4 + H_2$$

und dem entsprechend die in dem vorigen Paragraphen beschriebenen Darstellungsweisen schwefelsaurer Salze aus Metallen und verdünnter Schwefelsäure allgemein durch die Formeln

$$H_2SO_4 + M'_2 = M'_2SO_4 + H_2$$

oder $H_2SO_4 + M'' = M''SO_4 + H_2$

auszudrücken sein *(Unitärtheorie)*.

Dieser Auffassung gemäss müssen dann auch die Salze der übrigen Säuren sowie die Hydrate (s. S. 129) anders formulirt werden, z. B.:

	Binärtheorie		Unitärtheorie	
	Einwerthige Metalle	Zweiwerthige Metalle	Einwerthige Metalle	Zweiwerthige Metalle
Kohlensäuresalze	M'_2O,CO_2	$M''O,CO_2$	M'_2CO_3	$M''CO_3$
Schwefelsäuresalze	M'_2O,SO_2	$M''O,SO_2$	M'_2SO_4	$M''SO_4$
Hydrate	M'_2O,H_2O	$M''O,H_2O$	$M'HO$	$M''H_2O_2$
Salpetersäuresalze	M'_2O,N_2O_5	$M''O,N_2O_5$	$M'NO_3$	$M''N_2O_6$
Chlorsäuresalze	M'_2O,Cl_2O_5	$M''O,Cl_2O_5$	$M'ClO_3$	$M''Cl_2O_6$
Unterchlorigsäuresalze	M'_2O,Cl_2O	$M''O,Cl_2O$	$M'ClO$	$M''Cl_2O_2$

Hierbei ist folgendes zu beachten: Die Formeln für die Hydrate sowie für die salpetersauren, chlorsauren und unterchlorigsauren Salze mit einwerthigem Metalle werden nicht durch blose Zusammenziehung der Binärformeln erhalten, sind also:

nicht:	$M'_2H_2O_2$	$M'_2N_2O_6$	$M'_2Cl_2O_6$	$M'_2Cl_2O_2$
sondern:	$M'HO$	$M'NO_3$	$M'ClO_3$	$M'ClO$

wonach das Molekül dieser Salze nur halb so gross ist, als es im andern Falle sein würde.

Hiernach werden auch für die Entstehung der Hydrate einwerthiger Basen und Säuren andere Formeln als oben (S. 129) angegeben ist, aufzustellen sein, nämlich:

$$K_2O + H_2O = 2KHO$$
$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$
$$Cl_2O_5 + H_2O = 2HClO_3$$
$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$

Die moderne Chemie hat für die Einführung dieser Schreibweise ganz bestimmte Gründe, welche namentlich in den volumetrischen Verhältnissen der Dämpfe des Wassers und der genannten Säuren liegen. Hierüber Näheres im 4. und 5. Abschnitt.

Auch in der Nomenclatur giebt man dieser Anschauungsweise gegenwärtig Ausdruck, indem man die Salze nicht mehr durch die Base, sondern durch das Metall benennt, also nicht schwefelsaures Kali, sondern **schwefelsaures Kalium** etc.

Obgleich die hier entwickelte neue Ansicht jetzt die herrschende ist, ist doch die ältere immer noch durch zahlreiche Chemiker vertreten und man findet daher in der Literatur die Formeln der Salze sowohl nach der Binär- als auch (allerdings meistens) nach der Unitärtheorie geschrieben. Jedenfalls aber wird die ältere Ansicht nach Ablauf einer gewissen Zeit ganz verlassen sein.

Die Nomenclatur der Salze lässt sich nach der Unitärtheorie gleichwohl nicht consequent durchführen, da sie es bei Metallen, welche zweibasische Oxyde besitzen, unentschieden lässt, welches Salz gemeint ist (ob das Oxyd- oder

Oxydulsalz). In solchem Falle muss man die alte Nomenclatur beibehalten, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kobaltoxydul, salpetersaures Quecksilberoxyd etc. (Ausdrücke wie schwefelsaures Eisen, salpetersaures Quecksilber würden zweideutig sein.) Obgleich es daher richtiger wäre, die ältere Nomenclatur consequent beizubehalten, so ist es doch ganz allgemeiner Brauch geworden, wo es geht, die Bezeichnung Oxyd oder Oxydul wegzulassen.

Auch dieser Grundriss schliesst sich dem allgemeinen Gebrauch an: Wir sagen daher beispielsweise phosphorsaures Barium, kohlensaures Magnesium, schwefelsaures Silber, aber: schwefelsaures Eisenoxydul, kohlensaures Kupferoxyd etc.

Aus früheren Zeiten hat sich noch eine andere Bezeichnungsweise der Salze erhalten, welche ebenfalls unabhängig ist von der Vorstellung, die man sich über die Constitution derselben macht. Man legt dabei den lateinischen Namen der Säure zu Grunde und giebt demselben die Endung *„at“* und *„it“*, je nachdem man eine *Säure* oder eine *„ige“ Säure* hat. Das hierdurch entstehende Substantiv bezeichnet dann ein Salz dieser Säure z. B. *Sulphat* ein Salz der Schwefelsäure, *Sulphit* ein Salz der schwefligen Säure; zur näheren Bezeichnung setzt man dann den Namen des Metalles als Bestimmungswort voran, z. B. *Kaliumsulphat*, *Kaliumsulphit*. Hiernach hat man folgende Bezeichnungen für einige der bekanntesten Salze:

Hyposulphite	Hyperchlorate	Antimoniate
Sulphite	Bromate	Carbonate
Sulphate	Jodate	Oxalate
Nitrite	Phosphite	Borate
Nitrate	Phosphate	Silicate
Hypochlorite	Arseniite	Manganate
Chlorite	Arseniate	Chromate
Chlorate	Antimoniite	Hypermanganate
etc.	etc.	etc.

Um hier die Zweideutigkeit zwischen Oxyd- und Oxydulsalz zu vermeiden, hängt man dem Stamm des lateinischen Metallnamens die Silben *„icum“* resp. *„osum“* an z. B.

Ferricumsulphat = Schwefelsaures Eisenoxyd
Cabaltosumnitrat = Salpetersaures Cobaltoxydul
Cupricumcarbonat = Kohlensaures Kupferoxyd etc. etc.

Hauptergebniss: Hydrate und Oxysalze sind einheitliche und analoge Verbindungen. Beide sind ternär oder auch quaternär (saure Salze und Doppelsalze). Erstere bestehen aus Wasserstoff, Sauerstoff und einem anderen Elemente, welches bei den Säurehydraten in den allermeisten Fällen ein Metalloid, bei den Basenhydraten ein Metall ist; bei letzteren ist der Wasserstoff der Säure ganz oder zum Theil durch ein anderes Element vertreten.

Die Haloidsalze (Chloride etc.) und die Hydrosäuren

sind gleichfalls einheitliche und analoge Verbindungen, welche aus einem Metall oder Wasserstoff und einem Salzbilder bestehen. Sie sind den Oxysalzen durchaus vergleichbar, wie folgende Uebersicht zeigt.

	$K(HO)$	$Na(HO)$	$Mg(HO)_2$	$Am(HO)$*	$Ca(HO)_2$	$Fe(HO)_2$	$Ag(HO)$	Hydrate
HCl	KCl	$NaCl$	$MgCl_2$	$AmCl$	$CaCl_2$	$FeCl_2$	$AgCl$	Chloride
$H(NO_3)$	$K(NO_3)$	$Na(NO_3)$	$Mg(NO_3)_2$	$Am(NO_3)$	$Ca(NO_3)_2$	$Fe(NO_3)_2$	$Ag(NO_3)$	Nitrate
$H(ClO)$	$K(ClO)$	$Na(ClO)$	$Mg(ClO)_2$	$Am(ClO)$	$Ca(ClO)_2$	$Fe(ClO)_2$	$Ag(ClO)$	Hypochlorite
$H_2(SO_4)$	$K_2(SO_4)$ $KH(SO_4)$	$Na_2(SO_4)$ $NaH(SO_4)$	$Mg(SO_4)$	$Am_2(SO_4)$ $AmH(SO_4)$	$Ca(SO_4)$	$Fe(SO_4)$	$Ag_2(SO_4)$	Sulphate
$[H_2(CO_3)]$	$K_2(CO_3)$ $KH(CO_3)$	$Na_2(CO_3)$ $NaH(CO_3)$	$Mg(CO_3)$	$Am_2(CO_3)$ $AmH(CO_3)$	$Ca(CO_3)$	$Fe(CO_3)$	$Ag_2(CO_3)$	Carbonate

§ 3. Repetition.

374. Welche Metalle lösen sich in verdünnter Schwefel- und Salzsäure, welche nicht? 375. Was für eine Art von Salz entsteht im ersten und im zweiten Falle? 376. Welches Gas entwickelt sich dabei als Nebenproduct? 377. Durch welche allgemeine Formel (M' resp. M'' = Metall) werden diese Reactionen ausgedrückt? 378. Durch welche Formeln im Besonderen die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kalium, Magnesium, Zink, Eisen und Salzsäure auf Natrium, Aluminium, Mangan, Zinn, Cadmium (beachte dabei die Formeln der betreffenden Oxyde resp. Chloride auf S. 87 u. 88).

379. Zu welcher Classe von chemischen Processen gehören alle diese Reactionen?

380. In welcher Weise ändert der elektrische Strom das Verhalten gewisser Metalle zu den genannten Säuren? 381. Mit welchem Pole hat man das betreffende Metall zu verbinden, wenn man diese Begünstigung erzielen will? 382. Was entwickelt sich am anderen Pole?

383. Welche Ansicht liegt der Binärtheorie der Salze zu Grunde und wodurch unterscheidet sich dieselbe von der Unitärtheorie? 384. Welche Entstehungsart der Salze spricht für jene und welche für diese Theorie? 385. Welche Unterschiede in der Bezeichnung und Benennung der Salze ergeben sich aus beiden Ansichten? 386. Welche Schreibweise der Salze ist frei von jeder hypothetischen Vorstellung über die innere Constitution derselben und verdient deshalb den Vorzug? 387. Welche Zweideutigkeit erwächst in gewissen Fällen aus

* Am' = Ammonium = (H_4N).

der auf Grund der Unitärtheorie consequent durchgeführten Benennung der Salze? 388. Welches sind die Fälle, in denen diese Zweideutigkeit hervortritt?

389. Wie sucht man unter Anwendung der lateinischen Nomenclatur die erwähnte Zweideutigkeit zu vermeiden? 390. Uebersetze Ausdrücke wie Kaliumbromat, Natriumborat, Magnesiumcarbonat, Aluminiumphosphat, Ferrosumsulphat, Cobaltosumnitrat, Cupricumcarbonat etc. in die deutsche und umgekehrt Ausdrücke wie phosphorsaures Natron, unterchlorigs. Baryt, unterschwefligs. Kalk, salpeters. Eisenoxyd, arsenigs. Kupferoxyd, kiesels. Thonerde, übermangans. Natron, chroms. Bleioxyd etc. in die lateinische Nomenclatur.

DRITTES CAPITEL.

Spaltung der Salze in Säuren und Basen.

Einleitung.

Die in diesem Capitel zu besprechenden Reactionen sind die Umkehrungen der im ersten Capitel behandelten.

Wenn Salze in Säuren und Basen zersetzt werden sollen, kommt es in erster Linie auf die relative Stärke der Säuren und Basen an. Vgl. S. 133. Das Ammoniumoxyd ist eine starke Base und steht etwa zwischen Kalk und Magnesia. In zweiter Linie spielt in den Fällen, wo man höhere Temperatur bei der Zersetzung anwendet, die grössere oder geringere Flüchtigkeit oder Feuerbeständigkeit der Base oder Säure eine Rolle, indem die Stärke einer Säure oder Base in höherer Temperatur durch die Flüchtigkeit vermindert, durch die Feuerbeständigkeit erhöht wird.

Flüchtige Basen sind: nur das Ammoniumoxyd.

Flüchtige Säuren: die meisten mit Ausnahme von Kieselsäure (gar nicht flüchtig), Borsäure (nur mit Wasserdämpfen flüchtig) und Phosphorsäure (sehr schwer flüchtig).

Um den basischen Charakter des Ammoniumoxydes zu zeigen, mache man folgenden

60. Versuch: **a.** Man setze in zwei flachen Schalen nebeneinander starke Salzsäure und wässriges Ammoniumoxyd. — **b.** Man mische Salzsäure und Ammoniakflüssigkeit unter fortwährender Prüfung mit Lackmus.

Beobachtung: **a.** Die aus beiden Schalen aufsteigenden Dämpfe geben, sobald sie sich berühren, einen dicken weissen Nebel, herrührend von einer Verbindung beider, wodurch ein salzartiger (später näher zu betrachtender) Körper

entsteht. — b. Durch vorsichtiges Mischen lässt sich eine völlig neutral reagirende Flüssigkeit herstellen, welche salzig schmeckt und bei vorsichtigem Abdampfen einen weissen salzartigen Rückstand hinterlässt.

§ l. Zersetzen von Salzen durch blosses Erhitzen.

61. Versuch: a. Man glühe entwässerten Kupfervitriol, entferne zeitweilig die Lampe und halte einen Streifen angefeuchteten Lackmuspapieres in die aus dem Tiegel aufsteigenden Dämpfe (Fig. 38). — b. Man erhitze in einer Retorte krystallisirtes salpetersaures Blei und schiebe über den Hals der Retorte eine zum Theil mit Wasser gefüllte Vorlage (Fig. 39). — c. Man glühe ein Stück Marmor oder Kreide (kohlensaures Calcium) längere Zeit über einer Lampe (wenn möglich Gebläselampe), lasse dann erkalten, befeuchte das Stück vorsichtig mit Wasser und prüfe mit Curcuma. — d. Man erhitze kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium im Platintiegel stark bis zum Schmelzen.



Fig. 38. Zersetzung von schwefelsaurem Kupfer durch Wärme.



Fig. 39. Zersetzung von salpetersaurem Blei durch Wärme.

Beobachtung: a. Der Kupfervitriol stösst bei starkem Glühen stechend riechende Dämpfe aus, welche Lackmus röthen; der Rückstand im Tiegel ist zum Theil schwarz geworden und löst sich in Wasser nicht wieder vollständig mit blauer Farbe auf. Vielmehr bleibt ein schwarzes Pulver ungelöst zurück. — b. Aus dem Bleisalze steigen dicke braunrothe Dämpfe auf, welche sich im Wasser der Vorlage condensiren und demselben stark saure Eigenschaften ertheilen; in der Retorte (welche man zerschlägt) bleibt Bleioxyd. — c. Der Marmor oder die Kreide zischen beim Befeuchten mit Wasser und geben eine Lösung, welche Lackmus bläut und Curcuma bräunt. — d. Es entweicht kein Gas; die Salze zeigen sich nach dem Erkalten ihrer chemischen Zusammensetzung nach unverändert.

Ergebniss: Die drei ersten Versuche zeigen, dass sich gewisse Salze schon durch blosses Erhitzen zersetzen lassen: Die Säure entweicht, die Base bleibt zurück. Dieses Verhalten der Salze ist aber nicht allgemein. Man kann als Regel annehmen, dass *nur solche Salze beim Glühen in Säure und Base zerfallen, welche entweder eine schwache Base oder eine schwache, flüchtige oder leicht zersetzbare Säure enthalten*; Salze mit feuerbeständigen Säuren bleiben selbstverständlich beim Glühen unzersetzt. Der vierte Versuch zeigt, dass auch Alkalisalze mit schwachen Säuren in der Hitze unzersetzt bleiben können.

Anwendung dieser Reaction im Grossen zur Darstellung gewisser Oxyde oder Säuren (z. B. Kalkbrennerei aus Kalkstein, Fabrication der *Nordhäuser Schwefelsäure* aus verwittertem Eisenvitriol).

§ 2. Zersetzung von Salzen durch Einwirkung von Basen.

Schwächere Basen werden durch stärkere ausgeschieden.

62. Versuch: Man versetze verschiedene Salzlösungen mit Kali und mit Ammoniakflüssigkeit.

Beobachtung: Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

<table>
<tr><th></th><th>Kali.</th><th>Ammoniak.</th></tr>
<tr><td>Kalksalze.</td><td>Weisser, voluminöser Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td><td>Keine Fällung.</td></tr>
<tr><td>Barytsalze.</td><td>Weisser, voluminöser Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td><td>Keine Fällung.</td></tr>
<tr><td>Magnesiasalze.</td><td colspan="2">Weisser, voluminöser Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
<tr><td>Thonerdesalze.</td><td>Weisser, sehr volumin. Niederschlag, welcher fast die ganze Flüssigkeit erfüllt und sich allmälig zu einer käsigen Masse absetzt; im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit löslich.</td><td>Weisser Niederschlag, wie beim Kali, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
<tr><td>Eisenoxydulsalze.</td><td colspan="2">Weisser Niederschlag, durch Einwirkung der Luft bald schwärzlich grün, dann braun werdend, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
<tr><td>Eisenoxydsalze.</td><td colspan="2">Rostrother Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
</table>

<table>
<tr><th></th><th>Kali.</th><th>Ammoniak.</th></tr>
<tr><td>Zinkoxydsalze.</td><td colspan="2">Weisser, käsiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.</td></tr>
<tr><td>Manganoxydulsalze.</td><td colspan="2">Weisser Niederschlag, an der Luft sich bald gelblichbraun, zuletzt dunkelbraun färbend; im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
<tr><td>Kobaltoxydulsalze.</td><td>Blauer Niederschlag, an der Luft grün oder schmutzig blaugrün, bei Abschluss der Luft nach einiger Zeit schmutzig roth werdend; im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td><td>Blauer Niederschlag, bei Abschluss der Luft nach längerer Zeit rosenroth, bei Zutritt der Luft grün werdend; im Uebersch. des Fällungsmittels zu einer röthlich braunen Flüssigkeit, die mit der Zeit braunroth wird, löslich.</td></tr>
<tr><td>Nickeloxydulsalze.</td><td>Apfelgrüner, an der Luft unveränderlicher Niederschlag, im Uebersch. des Fällungsmittels unlöslich.</td><td>Geringe Mengen von Ammoniak verursachen eine unbedeutend grüne Trübung, die bei grösserem Zusatz leicht zu einer blauen Flüssigk. löslich ist.</td></tr>
<tr><td>Uranoxydsalze.</td><td>Gelber Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td><td>Gelber Niederschlag (ammoniakhaltig) im Uebersch. d. Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
<tr><td>Zinnoxydulsalze.</td><td>Weisser Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.</td><td>Weisser Niederschlag, im Uebersch. des Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
<tr><td>Zinnoxydsalze.</td><td>Weisser Niederschlag, im Uebersch. des Fällungsmittels löslich.</td><td>Weisser, voluminöser Niederschl., im Ueberschuss nicht vollständig löslich.</td></tr>
<tr><td>Goldoxydsalze.</td><td>Kein Niederschlag.</td><td>Gelber Niederschlag (ammoniakhaltig) von besonderer Zusammensetzung (Knallgold).</td></tr>
<tr><td>Platinoxydsalze.</td><td colspan="2">Gelber, krystallinischer Niederschl. von besonderer Zusammensetzung, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erhitzen löslich.</td></tr>
<tr><td>Bleioxydsalze.</td><td>Weisser käsiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.</td><td>Weisser Niederschl., wie durch Kali, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.</td></tr>
</table>

	Kali.	Ammoniak.
Quecksilberoxydulsalze.	Schwarzer Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.	
Quecksilberoxydsalze.	Gelber Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.	Weisser Niederschlag von besonderer Zusammensetzung.
Silbersalze.	Brauner Niederschlag, im Uebersch. des Fällungsmittels unlöslich.	Brauner Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsm. löslich.
Kupferoxydsalze.	Blauer, sehr voluminöser Niederschlag, im Uebersch. des Fällungsmittels unlöslich.	Blauer Niederschlag, im Uebersch. d. Fällungsmittels zu einer intensiv blauen Flüssigkeit löslich.

Ergebniss: Sowohl die Salze der leichten als auch die der schweren Metalle werden durch Kali zersetzt (Natron würde sich in allen oben angeführten Fällen ganz ebenso verhalten haben); durch Ammoniak ebenfalls, ausgenommen die Salze der Calciumgruppe. Bei dieser Zersetzung entsteht ein Niederschlag und dieser ist (mit Ausnahme von Platin), bei Anwendung von Kali als Fällungsmittel, immer die im Salze enthaltene Base, und zwar das *Hydrat*. (Alle Metalloxyde mit Ausnahme der eigentlichen Alkalien sind unlöslich oder doch wie die der Calciumgruppe sehr schwer löslich.) Das neu entstandene Alkalisalz bleibt, da alle Alkalisalze löslich sind, in der Flüssigkeit gelöst. Die allgemeinen Formeln für diese Reactionen (bei Anwendung von schwefelsauren Salzen resp. Chloriden) sind:

für zweiwerth. Met.: $M''(SO_4) + 2K(HO) = K_2(SO_4) + M''(HO)_2$
für einwerth. Met.: $M'_2(SO_4) + 2K(HO) = K_2(SO_4) + 2M'(HO)$.
Schwefelsäuresalz — Kalihydrat — Schwefels. Kalium — Metalloxydhydrat

für zweiwerth. Met.: $M''Cl + 2K(HO) = 2KCl + M''(HO)_2$
für einwerth. Met.: $M'Cl + K(HO) = KCl + M'(HO)$
Chlorid — Kalihydrat — Chlorkalium — Metalloxydhydrat

oder bei Anwendung von Ammoniakflüssigkeit (vgl. S. 134 und 135) als Fällungsmittel:

für zweiwerthige Metalle:

$$M''(SO_4) + 2Am(HO) = Am_2(SO_4) + M''(HO)_2$$

für einwerthige Metalle:

$$M'Cl + Am(HO) = AmCl + M'(HO) \text{ etc.}$$

Die *Hydrate der Basen*, wie sie durch die vorstehende Reaction

erhalten werden, unterscheiden sich häufig schon äusserlich (in der Farbe) von den wasserfreien Oxyden (z. B. bei Kupfer, Quecksilber, Kobalt etc.) Sie lassen sich ohne Ausnahme durch Trocknen bei höherer Temperatur oder wenn nöthig Glühen, einige schon durch Erwärmen innerhalb der Flüssigkeit (z. B. Kupferoxydhydrat) in die Anhydride umwandeln.

Zu beachten ist noch die Löslichkeit mancher Basen in dem überschüssig angewandten Fällungsmittel. Diese Lösung ist keine blos physikalische, sondern beruht auf einer wirklichen chemischen Verbindung der Base mit dem Fällungsmittel (die Lösung hat andere Eigenschaften als die Base und aus ihr lässt sich die Base durch blosses Abdampfen nicht wiedergewinnen (vgl. das Verhalten des *Kupferoxydammoniaks* namentlich gegen Baumwollenfaser [die sogenannte *Schweitzer'sche Flüssigkeit*]), wodurch eine neue eigenthümliche Art ternärer Verbindungen entsteht: z. B. Ammoniakkupferoxyd, Kupferzinkoxyd, Kaliumchromoxyd, Ammoniumsilberoxyd etc. Diese sind den eigentlichen Salzen vergleichbar: Das Kalium- resp. Ammoniumoxyd spielt die Rolle der Base, das andere Metalloxyd die der Säure.

Hiernach können sich auch Basen mit Basen verbinden und der S. 136 angegebene Unterschied zwischen Säure und Base wird ebenso hinfällig wie der auf die Reaction gegründete. Es giebt daher keinen strengen Gegensatz zwischen Säure und Base. Besser ordnet man die Oxyde in eine Reihe, beginnend mit der stärksten Base, endigend mit der stärksten Säure, etwa wie Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, schweflige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure. In dieser Reihe würde sich dann ein einzelnes Glied gegenüber einem voranstehenden als Säure, gegenüber einem nachfolgenden als Base verhalten. Allein eine solche Ordnung ist in umfassender Weise auch wiederum nicht durchzuführen, da die einzelnen basischen oder sauren Oxyde nicht selten ganz besondere Eigenthümlichkeiten besitzen, die sich unter allgemeine Gesichtspunkte schwer bringen lassen, kurz der durch die Benennung „Säure“ und „Base“ ausgedrückte Unterschied ist ein künstlich gemachter und nicht in der Natur begründeter.

Hauptergebniss: Wenn lösliche Basen auf Salze wirken, welche eine schwächere Base enthalten, so werden diese durch Substitution zersetzt: die stärkere Base bildet ein neues Salz, die schwächere Base wird frei. Ob diese Reaction vollständig und glatt erfolgt, hängt von den Löslichkeitsverhältnissen der hierbei auftretenden Factoren ab.

§ 3. Zersetzung von Salzen durch Säuren.

Diese Reaction ist ihrem chemischen Verlaufe nach der im vorigen Paragraphen beschriebenen ganz analog, kann aber in Bezug auf ihre äussere Erscheinung ganz verschieden sein. Es kommt

hierbei nämlich auf die Löslichkeitsverhältnisse des alten und neuen Salzes sowie der alten und neuen Säure*, ferner auf den Aggregatzustand und (bei Anwendung höherer Temperatur) auch auf den Flüchtigkeitsgrad der alten und neuen Säure an.

Wir unterscheiden fünf Fälle:

a. Altes und neues Salz, alte und neue Säure sind löslich oder flüssig.

63. Versuch: a. Man versetze eine Lösung von salpetersaurem Natrium, Chlornatrium oder phosphorsaurem Natrium mit Schwefelsäure und dampfe die Lösung ein. — b. Man setze zu einer Lösung von gelbem (neutralem) chroms. Kalium verdünnte Schwefelsäure. — c. Man löse grünes Kupferchlorid in Wasser und setze verdünnte Schwefelsäure hinzu.

Beobachtung: a. Beim Mischen der Säure mit dem Salze beobachtet man gar nichts, durch Abdampfen aber lassen sich Krystalle von schwefelsaurem Kalium erhalten. — b. Die gelbe Lösung wird roth durch freigewordene Chromsäure. — c. Die grüne Lösung wird blau durch neu entstandenes schwefelsaures Kupferoxyd.

Ergebniss: Lösliche Salze können durch eine lösliche Säure unter Abscheidung der alten Säure zersetzt werden. Dies lässt sich in einigen Fällen durch den Eintritt eines Farbenwechsels beobachten, welcher durch die freigewordene alte Säure (b) oder auch durch das neu entstandene Salz (c) veranlasst werden kann.

b. Altes und neues Salz sind löslich, neue Säure flüssig oder löslich, alte Säure unlöslich oder schwer löslich.

Ganz unlöslich ist von den bekannteren (in Tabelle S. 87 aufgeführten) Säuren eigentlich nur die *Kieselsäure* und auch diese nur unter gewissen Umständen. Schwer löslich sind *Antimonsäure, Molybdänsäure* und ziemlich schwer löslich *Borsäure.*

64. Versuch: a. Eine dickflüssige Lösung von Wasserglas (kiesels. Kalium oder Natrium) wird mit mässig concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure versetzt. — b. Wasserglaslösung wird mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure versetzt. — c. Borax (zweifach borsaures Natrium) wird in dem vierfachen Gewichte siedenden Wassers gelöst und so lange mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis Lackmus lebhaft geröthet wird; dann lässt man erkalten.

Beobachtung: a. Die Wasserglaslösung erstarrt sogleich zu einer dicken Gallerte von ausgeschiedener Kieselsäure (Kieselsäurehydrat), welche man auswaschen, abpressen und trocknen kann. Sie bildet nachher ein weisses hartes in Wasser völlig unlösliches Pulver. — b. Die verdünnte Wasserglaslösung giebt

* Altes Salz: das angewandte, neues Salz: das durch die Reaction entstandene; alte Säure: die im angewandten Salz enthaltene, neue Säure: die zugesetzte.

mit den genannten Säuren keine sichtbare Reaction. Bei geeigneten Concentrationsverhältnissen gerinnt die Lösung nach langem Stehen mitunter zu einer weichen beweglichen Gallerte ebenfalls von ausgeschiedener Kieselsäure. — c. Die heisse Lösung zeigt keine wahrnehmbare Veränderung, setzt aber nach dem Erkalten reichliche Mengen von schuppig krystallinischer Borsäure (Borsäurehydrat) ab, welche man mit Wasser auswaschen und trocknen kann.

Ergebniss: Unlösliche oder schwer lösliche Säuren werden durch stärkere lösliche Säuren aus Salzlösungen als Hydrate abgeschieden und bilden je nach ihrer Natur einen gallertartigen oder krystallinischen Niederschlag.

Besonderes Ergebniss: *Kieselsäure* aus einem Salze auf nassem Wege abgeschieden besitzt eine ansehnliche Löslichkeit, wird aber nach längerem Stehen unlöslich und verliert im getrockneten Zustande ihre Löslichkeit völlig. Hierdurch erklären sich die Bewegungen und Umgestaltungen kieselsäurehaltiger Mineralien in der Natur.

c. Altes Salz löslich oder unlöslich, neue Säure flüssig oder löslich, alte Säure gasförmig.

Von den Säuren, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, erwähnen wir die schweflige Säure und die Kohlensäure.

65. Versuch: a. Kohlensaures Natrium wird in einem hohen Cylinder in wenig Wasser gelöst und rasch mit einer reichlichen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. — b. Marmor oder Kreide wird in einem Becherglase mit starker Salzsäure übergossen. — c. Krystalle von schwefligsaurem Natrium übergiesst man in einem Kelchglas mit verdünnter Schwefelsäure.

Beobachtung: a. Das gelöste Salz schäumt heftig auf unter Entweichung von reichlichen Mengen Kohlensäure. — b. Der Marmor wird von der Säure angegriffen, unter Brausen entweicht die Kohlensäure und schliesslich löst sich das Salz in der Säure gänzlich auf. — c. Das schwefligsaure Natrium wird unter Ausstossung von stechend riechender und Lackmus röthender schwefliger Säure zersetzt und gelöst.

Ergebniss: Salze mit flüchtigen Säuren werden durch stärkere Säuren sogleich unter Abscheidung der alten Säure, welche Gaszustand annimmt und unter Aufbrausen entweicht, zersetzt. Wenn das alte Salz in Wasser unlöslich ist, seine Base aber mit der neuen Säure ein lösliches Salz giebt, so „löst es sich“ in letzterer, selbstverständlich aber nicht unverändert, sondern nur dadurch, da es eben in ein anderes lösliches Salz umgewandelt wird.

Diese Reaction dient zur Darstellung verschiedener flüchtiger Säuren, wenn deren Salze leicht zugänglich sind.

d. Neues Salz unlöslich, sonst alles löslich.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der Salze vgl. S. 131.

66. Versuch: a. Salpetersaures Barium oder Chlorbarium wird in Wasser

gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. — **b.** Salpetersaures Silber, in Wasser gelöst, wird mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Beobachtung: **a.** Es entsteht ein weisser, feinpulveriger Niederschlag von schwefelsaurem Barium, selbst dann, wenn die Barytsalzlösung ausserordentlich verdünnt war; dieser verschwindet auch auf Zusatz von sehr viel Wasser nicht. — **b.** Es entsteht ein anfangs weisser, im Licht (besonders im directen Sonnenlichte) bald bläulich, blauviolett, dunkelviolett und zuletzt schwarz werdender flockiger Niederschlag von Chlorsilber, selbst dann wenn die Silberlösung ausserordentlich verdünnt war. Dieser verschwindet auch auf Zusatz von sehr viel Wasser nicht.

Ergebniss: Wenn die neue Säure mit der im alten Salze enthaltenen Base ein unlösliches Salz giebt, so scheidet sich dasselbe als Niederschlag aus und in der Flüssigkeit ist nur die alte Säure (und etwaige überschüssige neue Säure) gelöst. NB. Dieser Niederschlag ist seinem chemischen Charakter nach wohl von dem unter b entstandenen zu unterscheiden.

Besonderes Ergebniss: *Chlorsilber*, in frisch gefälltem Zustande, wird im Sonnenlichte schwarz. Aehnlich verhalten sich Jod- und Bromsilber. Diese Schwärzung beruht auf einer beginnenden Zersetzung, indem das Salz durch das Licht theilweise unter Abscheidung von sehr fein pulverigem Silber zersetzt wird.

Der Quantiät nach ist diese Zersetzung allerdings sehr unbedeutend und lässt sich kaum durch einen Gewichtsverlust constatiren. Sie findet aber eine sehr wichtige Anwendung in der *Photographie*. Platten werden mit einer dünnen Collodiumhaut, in der man Chlor-, Jod- oder Bromsilber abscheidet, überzogen, in einer Camera obscura dem Lichte ausgesetzt *(exponirt)*, wodurch die Reduction des Silberhaloidsalzes eingeleitet wird, dann mit einer reducirenden Flüssigkeit (Eisenvitriol, Pyrogallussäure etc.) übergossen, wodurch die Reduction ganz oder theilweise, je nach der Intensität der Lichtwirkung vollendet wird *(Hervorrufung)*; dann werden die Platten ausgewaschen und von den Resten noch unzersetzten Chlorsilbers befreit *(fixirt)*, getrocknet und mit der Bildfläche auf Papier gelegt, welches mit farblosem Chlorsilber imprägnirt ist. Man exponirt dem hellen Lichte. Dadurch werden diejenigen Stellen, auf welchen in der Glasplatte (negatives Bild) metallisches Silber ausgeschieden ist (die Lichter des Originals), weniger, die von metallischem Silber freien Stellen (die Schatten des Originals) mehr geschwärzt, und so erhält man ein positives Bild.

e. Neue Säure feuerbeständig, Einwirkung in der Glühhitze.

Von feuerbeständigen Säuren ist nur die Kieselsäure und bis zu einem gewissen Grade auch die Borsäure zu nennen; die Phosphorsäure ist erst bei sehr hoher Temperatur flüchtig und kann daher als eine relativ feuerbeständige Säure gelten.

67. Versuch: Krystallisirte Borsäure wird mit trocknem Chlornatrium innig gemischt und in einem Tiegel starker Glühhitze ausgesetzt. Dann hält man eine mit Ammoniakflüssigkeit ausgeschwänkte Glasglocke darüber.

Beobachtung: Die Masse schmilzt und unter Blasenwerfen entweichen

saure Dämpfe, welche blaues Lackmus röthen und in der mit Ammoniakgas gefüllten Glocke dicke weisse Nebel erzeugen (vgl. Vers. 60).

Ergebniss: Wenn eine feuerbeständige oder schwerflüchtige Säure bei Glühhitze auf ein Salz mit einer flüchtigen Säure wirkt, so kann letztere durch erstere ausgetrieben werden, selbst wenn sie unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen bedeutend stärker ist als diese.

Besonderes Ergebniss: Chlornatrium wird durch *Borsäure* bei Schmelztemperatur derselben zersetzt, während umgekehrt auf nassem Wege bei niedriger Temperatur borsaures Natrium durch Salzsäure zersetzt wird *(reciproke Reaction)*.

Auch *Kieselsäure* kann Salze mit starken aber flüchtigen Säuren zersetzen, wegen ihres sehr hohen Schmelzpunktes aber erst bei weit höherer Temperatur als die Borsäure. Dieses findet Anwendung bei Fabrication des Glases. Jedenfalls sind viele der natürlich vorkommenden Silicate auf diese Weise entstanden oder umgebildet worden.

Hauptergebniss: Wenn Säuren unter geeigneten Umständen auf Salze wirken, welche eine unter solchen Umständen schwächere Säure enthalten, so entsteht ein neues Salz und die alte Säure wird frei. Sie tritt hierbei mit ihren eigenthümlichen Eigenschaften auf, bleibt daher, wenn sie löslich ist, in der Flüssigkeit gelöst, bildet, wenn sie unlöslich ist, einen Niederschlag und entweicht, wenn sie gasförmig ist, unter Aufbrausen als Gas. Doch kann ein bei solchen Reactionen entstehender Niederschlag auch das neu entstandene Salz sein.

Obwohl die äusseren Erscheinungen der Reaction hiernach sehr verschieden sein können, ist doch der chemische Vorgang überall derselbe. Die neue Säure substituirt sich der alten und bildet ein neues Salz, z. B.

$$Ca(CO_3) + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$
$$2Na(NO_3) + H_2(SO_4) = Na_2(SO_4) + 2H(NO_3)$$
$$CuCl_2 + H_2(SO_4) = Cu(SO_4) + 2H_2Cl$$
$$Na_2(SO_3) + H_2(SO_4) = Na_2(SO_4) + SO_2 + H_2O$$

etc. etc.

§ 4. Darstellung von Hydrosäuren aus Haloidsalzen.

Dieser Fall ist schon im vorigen Paragraphen mit behandelt, wie die zuletzt angeführten Formeln zeigen. Er verdient nur insofern besondere Erwähnung, als die Reaction ein bequemes Mittel zur Darstellung von Hydrosäuren abgiebt. Zersetzt man nämlich ein Haloid-

salz durch eine starke Oxysäure (Schwefelsäure), so wird durch Wechselzersetzung die Hydrosäure frei.

68. Versuch: a. Trocknes Chlornatrium wird in einem Kolben mit conc. Schwefelsäure übergossen, das entweichende Gas in einen hohen Cylinder geleitet und letzterer, sobald er gefüllt ist, in Wasser umgestürzt. — b. Flussspath (Fluorcalcium) wird in einem Platintiegel mit conc. Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, gelinde erwärmt und der Platintiegel mit einer Glasplatte bedeckt.

Beobachtung: a. Das Kochsalz schäumt in der Schwefelsäure lebhaft auf, der Cylinder füllt sich bald mit farblosem, durchsichtigem Chlorwasserstoffgas, welches, im Ueberschuss entweichend, an der Luft durch Wasseranziehung starke Nebel giebt. Der Cylinder füllt sich nach dem Umstürzen in Wasser rasch durch Absorption der Chlorwasserstoffsäure. — b. Der Flussspath schäumt mit der Schwefelsäure unter Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure, welche das Glas angreift und, wo sie an die Luft tritt, durch Anziehung von Wasser starke Nebel von stechend riechender wässriger Fluorwasserstoffsäure giebt.

Ergebniss: Wenn eine starke Oxysäure ein Haloidsalz angreift, so bildet sich ein Oxysalz und die entsprechende Hydrosäure wird frei, welche, in Wasser geleitet, wässrige Hydrosäure giebt.

So stellt man aus Kochsalz Salzsäure, aus Flussspath Fluorwasserstoff oder Flusssäure dar.

Besonderes Ergebniss: Die *Fluorwasserstoffsäure* ist die einzige Flüssigkeit, welche Glas bei gewöhnlicher Temperatur so lebhaft angreift, dass es davon in Kurzem zerstört wird. Die Säure darf daher nicht in Glasgefässen dargestellt und in wässrigem Zustande auch nicht im Glasgefässen aufbewahrt werden. Man destillirt sie aus Blei- oder Platingefässen und verwahrt sie in Guttaperchaflaschen.

Die Zersetzung des Glases beruht darauf, dass die Fluorwasserstoffsäure mit der im Glase enthaltenen Kieselsäure sich zu Siliciumfluorid oder *Fluorsilicium* umsetzt:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Dieses zersetzt sich, mit Wasser in Berührung gebracht, sogleich wieder nach der Gleichung:

$$3SiFl_4 + 2H_2O = SiO_2 + 2SiH_2Fl_6,$$

welche letztere Verbindung, SiH_2Fl_6, *Kieselfluorwasserstoffsäure* oder kurz *Kieselflusssäure* genannt wird. Wie man aus obiger Gleichung sieht, wird ein Theil des im Fluorsilicium enthaltenen Si wieder in Kieselsäure umgewandelt, welche die angegriffene Glasfläche als weisser Ueberzug bedeckt. Um Kieselflusssäure darzustellen, mischt man Flussspath, auf den man die Schwefelsäure einwirken lässt, vorher mit Sand und erhält nicht HFl, sondern sogleich $SiFl_4$.

§ 5. Darstellung von Salzen durch Wechselzersetzung.

Wie Säuren resp. Basen auf Salze durch Substitution zersetzend wirken (analog der Einwirkung von Elementen auf Oxyde, Sulphide

oder Chloride vgl. S. 105), so können Salze auf einander unter geeigneten Umständen zersetzend einwirken und dadurch zur Entstehung neuer Salze Veranlassung geben (analog der Einwirkung von Chlorwasserstoff etc. auf Oxyde, Sulphide etc. vgl. S. 109).

69. Versuch: a. Man schüttet in eine conc. Lösung von Kupfervitriol festes fein zerriebenes Kochsalz, rührt um und verdünnt dann mit Wasser. — b. Eine Lösung von Chlorbarium oder salpetersaurem Barium wird mit einer anderen von schwefelsaurem Kalium versetzt.

Beobachtung: a. Die blaue Lösung des Kupfervitriols wird nach dem Vermischen mit dem Kochsalz lebhaft und rein grün, durch Entstehung von Kupferchlorid. Nach Zusatz von Wasser geht das Grün allmälig durch Blaugrün wieder in ein reines Blau über. — b. Jeder Tropfen des schwefelsauren Kaliums bringt in der Barytlösung einen sehr bestimmten bleibenden, ganz unlöslichen und unveränderlichen Niederschlag von schwefelsaurem Barium hervor.

Ergebniss: Beide Versuche constatiren die wechselseitige Einwirkung von Salzen aufeinander; doch zeigt sich, dass, wo die beiden alten und auch die beiden neuen Salze löslich sind, der Charakter der Reaction abhängt von den Concentrationsverhältnissen der Lösung: In conc. Flüssigkeit besteht Kupferchlorid neben schwefelsaurem Natron, in verdünnter Chlornatrium neben schwefelsaurem Kupferoxyd; selbstverständlich werden bei jeder Concentration alle vier Salze in wechselnden relativen Mengen nebeneinander vorhanden sein. Dagegen hängt die Entstehung des Barytniederschlages im zweiten Versuche ganz und gar nicht von der Concentration ab, weil der schwefelsaure Baryt in Wasser vollständig unlöslich ist und sich sogleich durch Abscheidung aus der Flüssigkeit der weiteren Einwirkung gänzlich entzieht.

In ähnlicher Weise wirken andere Salze zersetzend aufeinander ein und zwar entweder theilweise oder vollständig.

Hauptergebniss: Wenn von den vier möglichen Salzen, die durch Wechselzersetzung zweier löslichen Salze aufeinander entstehen können, eins völlig unlöslich ist, so ist die Wechselzersetzung vollständig und es finden sich nachher wie vorher in der Flüssigkeit nur zwei Salze (abgesehen von etwaigen Ueberschüssen). Dabei entsteht immer ein Niederschlag, bestehend aus dem durch Wechselzersetzung erzeugten unlöslichen Salze.

Diese Regel ist von allgemeiner Gültigkeit und es lässt sich auf Grund derselben und unter Zuhülfenahme der auf S. 131 gegebenen Regeln über die Löslichkeitsverhältnisse der Salze der Verlauf einer Reaction zwischen Salzen voraussagen.

Auch im geschmolzenen Zustande können Salze wechselseitig zersetzend aufeinander einwirken.

70. Versuch: Schwefelsaures Barium wird mit einem Gemenge aus äquivalenten Mengen kohlensauren Kaliums und kohlensauren Natriums in einem Platintiegel sehr stark erhitzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser.

Beobachtung: Der Inhalt des Platintiegels kommt zum Schmelzen und erstarrt zu einer dichten Masse, welche sich zum Theil in Wasser klar auflöst, zum Theil als pulveriger Bodensatz zurückbleibt. In der Lösung lässt sich Schwefelsäure nachweisen (durch Prüfung mit einem gelösten Barytsalz), und der Bodensatz braust unter Salzsäureentwicklung auf.

Ergebniss: Die vorher an den Baryt gebundene Schwefelsäure ist mit dem Kali oder Natron und die mit letzteren Basen verbundene Kohlensäure an den Baryt getreten.

Hauptergebniss: Salze, welche an sich unlöslich sind und sich weder durch Säuren noch Basen direct zersetzen lassen, können, wenn sie mit alkalischen Salzen in Rothglühhitze zusammengeschmolzen werden, durch Wechselzersetzung zerlegt werden (Aufschliessung der Salze).

§ 6. Maassanalyse.

Die Bildung von Salzen aus Basen und Säuren, die Zersetzung derselben durch Basen resp. Säuren und die Wechselzersetzung derselben benutzt man zur quantitativen Analyse, indem man bestimmt, wieviel man zur Zersetzung eines Salzes oder zur Neutralisation einer Base oder Säure von einer anderen Säure resp. Base oder einem Salze braucht. Man löst die zu prüfende Substanz in Wasser und mischt von dem im Wasser aufgelösten Prüfungsmittel soviel hinzu, bis die beabsichtigte Zersetzung vollendet ist, berechnet aus der Quantität des verbrauchten Prüfungsmittels den Gehalt der zu prüfenden Lösung. Da man jene Menge hier nicht durch das Gewicht, sondern durch das Maass bestimmt, so heisst diese Art der Analyse *Maassanalyse* oder *volumetrische Analyse*, auch wohl *Titrirmethode* (von „*titre*" der Gehalt).

Gesetzt man hat eine bestimmte Menge einer Säure, z. B. soviel Schwefelsäure als gerade der Formel SO_3 entspricht (in Grammen ausgedrückt), also $32 + 3.16 = 80$ Gramm, verdünnt diese mit Wasser, färbt die Flüssigkeit durch einige Tropfen Lackmus roth und setzt nun von einer anderen Flüssigkeit, von der man weiss, dass sie Kalihydrat gelöst enthält, deren Concentration aber unbekannt ist, vorsichtig soviel zu, bis die rothe Farbe sich eben in Blau umzuändern beginnt; dann weiss man mit Bestimmtheit, dass die zu dieser Neutralisation verbrauchte Flüssigkeitsmenge gerade soviel Kali enthalten muss, als der Formel K_2O d. h. $2 \times 39{,}1 + 16 = 94{,}2$ Gramm entspricht. Nimmt man umgekehrt von der alkalischen Flüssigkeit, deren Concentration unbekannt ist, eine bestimmte, sorgfältig abgemessene Menge, z. B. 20 CC, und verdünnt die saure Flüssigkeit, von der man weiss, dass sie gerade 80 Gew.-Thle.

SO_3 enthält, auf ein bestimmtes Volum mit Wasser, z. B. auf 1 Lit., füllt dann davon eine hinreichende Menge in ein Gefäss, welches so eingerichtet ist, dass man die Säure womöglich tropfenweise daraus ausfliessen lassen und schliesslich die gesammte, zur Neutralisation der 20 CC. Kalilösung verbrauchte Menge genau ablesen kann, so lässt sich ohne Weiteres berechnen, wieviel Kali (K_2O) in jenen 20 CC. enthalten gewesen sind (s. u.).

Dies ist das Princip, nach welchem alle derartigen Versuche ausgeführt werden. Man braucht zu solchen Analysen also immer mindestens eine Flüssigkeit, deren Gehalt genau bekannt ist *(titrirte Lösung, Maassflüssigkeit).*

Man fertigt dieselbe ein für alle Mal an, indem man eine bestimmte Menge der titrimetrischen Substanz in einem bestimmten Volum Wasser auflöst. Gewöhnlich nimmt man von jener 1 Molekül, d. h. soviel Gramm, als dem Moleculargewicht entspricht, und löst diese in soviel Wasser, dass das ganze Volum der Flüssigkeit genau 1 Liter entspricht *(Normallösung)*; ausserdem stellt man sich noch eine verdünntere Lösung her, welche im Liter nur $^1/_{10}$ Molekül enthält *(Zehntel-Normallösung).* Nennen wir das Moleculargewicht *m*, so entspricht 1 CC. von jener *m* Milligramm, von dieser *m* Zehntel-Milligramm. Zur bequemen Abmessung der Maassflüssigkeiten sowie der zu prüfenden Lösung benutzt man Büretten und Pipetten, welche in Cubikcentimeter getheilt sind und ein genaues Abmessen der Flüssigkeiten gestatten.

Die Methode gestattet:

1. Die Bestimmung a) freier Basen und b) freier Säuren *(Alkalimetrie* und *Acidimetrie)*, durch Titriren einer abgemessenen Menge mit Normallösungen und Zehntel-Normallösungen von Säuren resp. Basen. Der Neutralisationspunkt wird durch Lackmus erkannt *(Indicator).*

2. Bestimmung kohlensaurer Alkalien durch Titriren einer abgemessenen und erwärmten Lösung von Zehntel-Normalschwefelsäure; als Indicator dient ebenfalls Lackmus.

3. Bestimmung verschiedener Salze, welche durch Wechselzersetzung mit anderen ein völlig unlösliches Salz geben, z. B.

a) Bestimmung von *Chloriden* und *Carbonaten* durch Titriren mit einer Normallösung von salpetersaurem Silber. Die Reaction ist sehr glatt und die Beendigung derselben auch ohne Indicator nicht schwer zu erkennen. Schärfer wird die Reaction, wenn man dem Chloride einige Tropfen chromsaures Kali hinzufügt, welches als Indicator dient. —

Da man aus dem Chlor, dessen Menge man auf diese Weise bestimmt, auch das damit verbundene Metall berechnen muss, so lassen sich auf diese Weise auch andere Metallsalze bestimmen, wenn man sie zuvor in Chloride verwandelt, z. B. kohlensaure Salze, die man durch Abdampfen mit Salzsäure zu Chloriden macht. —

b) Bestimmung des *Silbers.* Diese ist eine Umkehrung von a), indem man eine titrirte Chloridlösung bereitet, z. B. eine Normallösung von Chlornatrium, welche nun zur Bestimmung von Silber benutzt werden kann (volumetrische Silberprobe nach Gay-Lussac).

Beispiele: Zu 1 a. Normal-Schwefelsäure, enthaltend im Lit. 80 Grm. SO_3; zu prüfen eine Kalilösung. 20 CC., dieselben brauchen zur völligen Neutralität 23 CC. Normalschwefelsäure und 0,4 CC. Zehntel-Normalsäure; letztere auf

erstere reducirt und addirt: 23 + 0,04 = 23,04 Normalsäure. Da nun 1000 CC. Normalsäure 1 Mol. = 94,2 Grm. Kali neutralisiren, so erhält man nach

$$1000 : 23,04 = 94,2 : x$$

$x = 2,17$ Grm. Kali, welche in jenen 20 CC. enthalten sind, woraus sich der procentische Gehalt der Kalilösung = 10,85 p. c. berechnet.

Zu 1 b. Normal-Kalilösung, enthaltend im Liter 94,2 Grm. K_2O; zu prüfen eine Schwefelsäurelösung von unbekanntem Gehalt. 10 CC. derselben brauchen zur Neutralisation 34,2 Normal-Kalilösung und 3,8 Zehntel-Kalilösung (entsprechend 0,38 Normallösung), also zusammen 34,38 Normallösung. Da nun 1000 CC. der letzteren 1 Mol. Schwefelsäure $SO_3 = 80$ entsprechen, so hat man nach der Gleichung

$$1000 : 34,38 = 80 : x$$

$x = 2,75\ SO_3$, was einem Gehalt der zu prüfenden Säure von 27,5 p. c. entspricht. —

Zu 2. Normalschwefelsäure, wie oben; zu prüfen ein unreines kohlensaures Kalium. Man löst 100 Grm. des letzteren in 1 Lit. Wasser, nimmt davon 100 CC. mittels der Pipette heraus, färbt mit Lackmus und prüft. Es werden verbraucht 40,5 CC. Normalsäure und 51,9 CC. Zehntelsäure, zusammen = 45,69 CC. Normalsäure. Hiermit findet man durch die Proportion:

$$1000 : 45,69 = 94,2 : x$$

$x = 4,29\ K_2O$, d. h. in den zum Titriren verbrauchten 100 CC. Salzlösung sind 4,29 K_2O, folglich im ganzen Liter 42,9 Grm. K_2O enthalten, welche auf kohlensaures Kali $K_2(CO_3)$ berechnet 62,95 Grm. entsprechen. So viel reines kohlensaures Kali war also in dem zu prüfenden unreinen Salze enthalten.

Zu 3 a. Normallösung von salpetersaurem Silber, enthaltend im Lit. 1 Mol. $Ag(NO_3) = 170$ Grm.; zu bestimmen das Chlor in einer vorhandenen grösseren Menge Flüssigkeit. 100 CC. der letzteren brauchen bis zum, durch den Indicator wahrzunehmenden Sättigungspunkt 82,7 CC. Normallösung und 22,9 CC. Zehntellösung, also zusammen 84,99 CC. Normallösung. Da nun 1000 CC. der letzteren 35,5 Chlor entsprechen, so erhält man nach der Proportion

$$1000 : 84,99 = 35,5 : x$$

$x = 3,017$ Grm. Chlor = 30,17 p. c.

Zu 3 b. Normal- und Zehntel-Kochsalzlösung, zu prüfen eine Silberkupferlegirung. 25,4 Grm. der letzteren werden in Salpetersäure gelöst und durch Wasser auf 100 CC. verdünnt. Davon nimmt man mittels der Pipette 10 CC. heraus, verdünnt mit mehr Wasser und titrirt mit Normal- und Zehntel-Kochsalzlösung. Es werden verbraucht 8,5 CC. Normal- und 43,6 CC. Zehntellösung, zusammen 12,86 CC. Normallösung. Da nun 1000 CC. derselben = 108 Ag sind, so hat man nach der Proportion:

$$1000 : 12,86 = 108 : x$$

1,389 Grm. Silber enthalten in jenen 100 CC., folglich in der ganzen Flüssigkeit, die durch Lösen von 25,4 Grm. Legirung erhalten wurde, 13,89 Grm. Silber, mithin 11,51 Grm. Kupfer.

Hauptergebniss: Salze lassen sich zersetzen: 1. durch blosses Erhitzen, doch nur, wenn die darin enthaltene Säure oder Base schwach und die Säure überdies flüchtig oder leicht zersetzbar ist;

2. durch Basen in wässriger Lösung, wobei die alte Base fast immer in Form eines verschieden gefärbten Niederschlages abgeschieden wird (Oxydhydrate);

3. durch Säuren: a. in wässriger Lösung, wobei die alte Säure frei wird, aber je nach ihrem Aggregatzustande und nach ihren Löslichkeitsverhältnissen unter verschiedenen äusseren Erscheinungen austritt, b. in der Schmelzhitze, wobei starke oder flüchtige Säuren durch schwächere aber feuerbeständige ausgetrieben werden können;

4. durch Wechselzersetzung in wässriger Lösung, wobei, wenn die neu entstehenden Salze löslich sind, vier Salze auftreten können: die beiden alten, theilweise unzersetzt, und die beiden neuen, durch theilweise Zersetzung jener gebildet. Wenn aber eines dieser vier möglichen Salze völlig unlöslich ist, so ist die Zersetzung vollständig und man hat nach der Reaction nur die beiden neuen Salze.

§ 7. Repetition.

391. Wie verhalten sich die in diesem Capitel besprochenen Reactionen zu der im ersten behandelten? 392. Nenne einige starke Säuren, schwache Basen und schwache Säuren? 393. Wie stellt sich das Ammoniumoxyd in die Reihe der Basen seiner Stärke nach? 394. Nenne flüchtige und feuerbeständige Säuren, flüchtige und feuerbeständige Basen. 395. Durch welchen Versuch erkennt man die basische Natur des Ammoniaks?

396. Welche Salze zersetzen sich leicht durch blosses Erhitzen, welche nicht? Woraus besteht in ersterem Falle der feste Rückstand? 397. Wie verhalten sich im Allgemeinen die Salze der schweren und wie die der leichten Metalle beim Glühen? 398. Wie insbesondere: schwefelsaures Eisenoxyd, salpetersaures Bleioxyd, kohlensaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd, kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, schwefelsaurer Kalk, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Kali, kieselsaures Kali, phosphorsaures Kupferoxyd, phosphorsaure Thonerde, oxalsaurer Kalk, oxalsaures Kali, kohlensaures Kali u. s. w.

399. Zu welchen Zwecken benutzt man die Zersetzbarkeit gewisser Salze durch Glühen in der chemischen Industrie?

400. Welche Basen wirken kräftig zersetzend auf die Lösungen der meisten Metallsalze ein?

401. Welche Salze werden durch Kali und Natron, welche durch

Ammoniakflüssigkeit zersetzt? 402. Durch welche Erscheinung macht sich die Zersetzung, wenn sie eintritt, sofort in auffallender Weise bemerklich? 403. Wie kommt es, dass die Lösungen aller Metallsalze, mit Ausnahme der alkalischen, wenn sie durch eine Base zersetzt werden, Niederschläge geben? 404. Woraus bestehen diese Niederschläge? 405. Welche Niederschläge sind weiss, welche sind anders gefärbt und wie? 406. In welchen Salzlösungen bringen Kali und Ammoniak denselben, in welchen einen verschiedenartigen Niederschlag hervor? 407. Wie können sich die Niederschläge gegen überschüssige Fällungsmittel verhalten? 408. Welche Oxyde sind in Kali, welche in Ammoniak, welche in beiden löslich? 409. Besteht diese Auflösung in einer blossen Verflüssigung der Base durch das Lösungsmittel oder beruht sie auf einer chemischen Verbindung? 410. Welche Modification erleiden die Begriffe „Säure" und „Base" durch dieses Verhalten der Basen zu einander?

411. Welches ist im Allgemeinen der chemische Charakter der Reaction, wenn eine stärkere Säure auf ein Metallsalz einwirkt? 412. Welche verschiedenen äusseren Erscheinungen lassen sich in den besonderen Fällen hierbei beobachten? 413. Welches sind die Umstände, die den äusseren Charakter der Reaction bestimmen? 414. In welchen Fällen beobachtet man bei der Einwirkung einer Säure auf eine Metallsalzlösung a) nichts Auffälliges, b) einen Farbenwechsel, c) einen Niederschlag (woraus kann ein solcher Niederschlag bestehen?), d) ein Aufbrausen? 415. Unter welchen Umständen können Säuren, die für gewöhnlich als schwache Säuren gelten, dennoch zersetzend auf Salze stärkerer Säuren einwirken?

416. Wie sind die Löslichkeitsverhältnisse der Kieselsäure und der Borsäure?

417. Welches ist ein bequemer Weg zur Darstellung von Hydrosäuren? 418. Woraus lassen sich insbesondere Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure gewinnen? 419. Welches ist die charakteristischste Eigenthümlichkeit der letzteren? 420. Was entsteht, wenn Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure oder kieselsaure Salze einwirkt? 421. Wie verhält sich das Product dieser Reaction zu Wasser? 422. Wieviel Salze können im Allgemeinen *ent*stehen und nebeneinander *be*stehen, wenn zwei Salzlösungen miteinander gemischt werden? 423. Wovon sind die relativen Mengen der hierbei möglichen Salze abhängig? 424. In welchem Falle entstehen nur zwei Salze? oder mit anderen Worten: in welchen Fällen ist die Wechselzersetzung unvollständig, in welchen vollständig? 425. Welches werden insbesondere die Resultate der folgenden Reactionen sein: Schwefelsaures

Kali auf salpeters. Kupferoxyd, salpeters. Natron auf schwefels. Thonerde, kohlens. Kali auf Chlorcalcium, Chlorcalcium auf salpeters. Silberoxyd, schwefels. Magnesia auf salpeters. Bleioxyd, phosphors. Natron auf Chloraluminium, Chlornatrium auf salpeters. Quecksilberoxydul, chroms. Kali auf salpeters. Bleioxyd, bors. Natron auf Chlorbarium, schwefels. Magnesia auf salpeters. Baryt, salpeters. Baryt auf Kobaltchlorür u. s. w.?

426. Welches ist eine Eigenthümlichkeit des frisch gefällten Chlorsilbers und wozu wird dieselbe technisch benutzt?

427. Was versteht man unter Maassanalyse? 428. Was sind titrirte Flüssigkeiten, Normallösungen und Zehntel-Normallösungen? 429. Inwiefern kann die Entstehung von Salzen aus Säuren und Basen, die Zersetzung derselben durch Basen, resp. Säuren, sowie die Wechselzersetzung zu maassanalytischen Zwecken benutzt werden? 430. Welches ist die Bedingung einer zu maassanalytischen Zwecken brauchbaren Reaction? Was ist ein Indicator? 431. Welchen Indicator benutzt man insbesondere bei der Acidimetrie und Alkalimetrie, welchen bei der volumetrischen Bestimmung des Chlors durch Silber und umgekehrt?

VIERTES CAPITEL.

Zersetzung von Salzen bis herab zum Metall.

Die in diesem Capitel zu besprechenden Reactionen sind die Umkehrungen der im zweiten Capitel behandelten.

§ 1. Reduction gelöster Metalle aus wässerigen Salzlösungen durch Metalle oder Elektricität.

71. Versuch: a. In eine Lösung von Kupfervitriol bringt man einige Stücke blankes Zink oder blanken Eisendraht. — b. In eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt man blankes Kupfer. — c. In eine Silberlösung bringt man blankes Kupfer und in eine andere einige Tropfen Quecksilber. — d. In der Lösung eines Bleisalzes, z. B. essigsaures Blei (Bleizucker) hängt man ein Stück metallisches Zink auf.

Beobachtung: a. Die blaue Kupferlösung wird farblos (bei Anwendung von Zink) oder blassgrünlich (bei Anwendung von Eisen), pulverförmiges Kupfer schlägt sich nieder und das Zink resp. der Eisendraht wird zum Theil gelöst. — b. Die farblose Quecksilberlösung wird blau, Quecksilber schlägt sich auf dem Kupfer nieder und letzteres wird zum Theil gelöst. — c. Die farblose Silberlösung wird blau (bei Anwendung von Kupfer) oder bleibt farblos (bei Anwendung von

Quecksilber), Silber schlägt sich metallisch glänzend auf dem Kupfer nieder oder bildet krystallinische Verästelungen (bei Anwendung von Quecksilber) und beide Metalle werden zum Theil gelöst. — d. Die farblose Bleilösung bleibt farblos, aber auf dem Zink setzen sich krystallinische Blätter von Blei ab, während das Zink zum Theil gelöst wird.

Ergebniss: Gewisse Metalle können andere aus deren Lösungen abscheiden: Zink und Eisen das Kupfer, Kupfer das Quecksilber, Quecksilber und Kupfer das Silber, Zink das Blei. Die umgekehrten Reactionen aber sind, wie aus diesen Versuchen zugleich mit hervorgeht, nicht möglich.

Die Metalle ordnen sich hiernach in eine Reihe: Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, Zink. In dieser wird jedes vorhergehende Metall durch irgend eines der nachfolgenden ausgefällt, nicht aber umgekehrt.

72. **Versuch**: Man hängt eine blanke Silbermünze mittels eines Metalldrahtes in eine Lösung von Kupfervitriol, verbindet den Draht mit dem negativen Pole einer galvanischen Säule und taucht den positiven Pol derselben in die Flüssigkeit, so dass er das Metall nicht berührt.

Beobachtung: So lange der Strom nicht geschlossen ist, bleibt das Silber in der Kupferlösung unverändert; nach Schliessung des Stromes aber überzieht es sich alsbald mit einer rothen fest anhaftenden blanken Schicht von metallischem Kupfer.

Hauptergebniss: Ein Metall (Kupfer), welches durch ein anderes (Silber) durch blosse chemische Wirkung nicht gefällt wird, scheidet sich leicht aus seiner Lösung unter Mitwirkung des elektrischen Stromes, und zwar am negativen Pole ab.

Vergl. die umgekehrte Wirkung des positiven Poles S. 138.

Auf solche Weise lassen sich die meisten edlen und unedlen Metalle unter Mitwirkung des elektrischen Stromes aus ihren Lösungen reduciren und dabei lagern sie sich als feiner fester Ueberzug auf dem als Polplatte dienenden Metall (welches auch durch eine beliebige andere elektrisch leitende Substanz ersetzt werden kann). *(Galvanoplastik, Vergolden, Versilbern, Vernickeln* etc.)

Die Salze der leichten unedlen Metalle werden in ihren wässrigen Lösungen auch durch den elektrischen Strom nicht zersetzt, wohl aber, wenn man sie in geeigneter Weise schmilzt und den elektrischen Strom vermittelst zweier Kohlenelektroden durch die Schmelze leitet. In diesem Falle erhält man das reducirte Metall in Form kleiner geschmolzener Kügelchen am negativen Pole (auf diese Weise sind die leichten Metalle, Magnesium, Kalium, Natrium etc. von Davy zuerst dargestellt worden).

Wendet man bei der Elektrolyse der Metallsalzlösungen als positiven Pol ein unedles Metall, z. B. Kupfer, an, so löst sich dasselbe in

der Flüssigkeit (vgl. S. 138) und man erhält zuletzt alles ursprüngliche Metall aus der Lösung abgeschieden und dafür eine entsprechende Menge des Metalles, welches die Elektrode bildet, gelöst. Sobald man aber eine positive Platinelektrode benutzt, entwickelt sich freier Sauerstoff und schliesslich bleibt in der Flüssigkeit nur die mit dem Metall verbundene Oxysäure gelöst. (Bei der Elektrolyse von Chloriden entweicht an der positiven Elektrode Chlor, an der negativen Elektrode scheidet sich das Metall ab und in der Flüssigkeit bleibt schliesslich nichts als Wasser).

Alle diese Reactionen lassen sich durch die dualistische Theorie nur sehr gezwungen erklären, dagegen sind sie an der Hand der Unitärtheorie leicht verständlich.

§ 2. Repetition.

432. Welche Metalle lassen sich leicht durch andere reduciren, welche nicht? 433. In welcher Weise scheidet sich das reducirte Metall in den einzelnen Fällen ab? 434. Was geschieht dabei mit dem anderen Metall, welches als Reductionsmittel dient? 435. In welchem Zahlenverhältniss müssen die Mengen des abgeschiedenen und des gelösten Metalles zu einander stehen? 436. In welcher Weise begünstigt der elektrische Strom die Reduction der Metalle aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze? 437. Auf welchem Pole lagert sich das Metall ab und welche Wirkung äussert der andere Pol? 438. Warum haftet der auf galvanischem Wege erzeugte Ueberzug fester als der durch blos chemische Wirkung entstandene (es ist hierbei in beiden Fällen das Verhalten des Metalles, auf dem sich der Ueberzug bildet, gegenüber der Flüssigkeit zu beachten)? 439. In welcher Weise werden diese Reactionen technisch verwerthet?

FÜNFTES CAPITEL.

Aeltere Ansichten in der Chemie.

Die chemische Theorie und Schreibweise der Formeln haben in den letzten Jahrzehnten durch den Sturz älterer Ansichten und die Einführung neuerer Ideen eine durchgreifende Aenderung erlitten *(moderne Chemie)*. Diese erstreckt sich besonders auf die folgenden drei Richtungen.

1. Atomgewichte: Die Atomgewichte sind nur relative Zahlen; das absolute Gewicht der Atome wird niemals festgestellt werden können, d. h. man wird niemals mit Bestimmtheit erfahren, welches die absolut kleinsten Gewichtsmengen sind, mit denen die Elemente in eine chemische Verbindung eintreten

können. Deshalb werden die Ansichten hierüber immer schwankend bleiben. Nur auf Grund gewisser Vorstellungen, die man sich von der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen macht, wird man zur Fixirung der relativen Atomgewichte gelangen können. Früher nahm man an, das Wasser bestehe aus gleichen Atomen Sauerstoff und Wasserstoff, d. h. die Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff, aus denen 1 Molekül Wasser zusammengesetzt ist, bestehen je aus 1 Atom. Da nun diese Gewichtsmengen unwandelbar in den Verhältnissen von 1:8 stehen, so müsste auf Grund dieser Anschauung das Sauerstoffatom 8 Mal so schwer sein als das Wasserstoffatom, d. h. das Atomgewicht des Sauerstoffs war nach der älteren Ansicht 8. Jetzt schreibt man die Wasserformel, entsprechend den volumetrischen Verhältnissen, in denen sich Sauerstoff und Wasserstoff verbinden, H_2O, und wenn man hiernach das Atomgewicht des Wasserstoffs nach wie vor 1 annimmt, so muss nothwendig das des Sauerstoffs doppelt so gross sein als früher, d. h. = 16 angenommen werden. Aehnliche Erwägungen waren nun bei der Revision sämmtlicher übrigen Atomgewichte durchgreifend und das Resultat derselben besteht darin, dass eine gewisse Zahl von Atomgewichten gegen früher verdoppelt, andere aber unverändert beibehalten worden sind. Ohne hier in die Ursachen dieser Erörterung einzugehen, geben wir in dem Folgenden eine Zusammenstellung der früher gebräuchlichen Atomgewichtszahlen mit den jetzt geltenden, wobei wieder wie vorher die den älteren Atomgewichten entsprechenden Symbole mit cursiver, die den neueren entsprechenden mit aufrechter Schrift bezeichnet sind.

A. Metalloide.	**B. Leichte Metalle.**	**C. Schwere Metalle.**
1. Gruppe.	6. Gruppe.	10. Gruppe.
O 8 = ½ O	*K* 39,1 = K	*Cr* 26,1 = ½ Cr
S 16 = ½ S	*Na* 23 = Na	*Fe* 28 = ½ Fe
		Zn 32,7 = ½ Zn
2. Gruppe.		*Mn* 27,5 = ½ Mn
Cl 35,5 = Cl		*Co* 29,3 = ½ Co
Br 80 = Br	7. Gruppe.	*Ni* 29,3 = ½ Ni
J 127 = J	*Ca* 20 = ½ Ca	
Fl 19 = Fl	*Ba* 68,5 = ½ Ba	
	Sr 44 = ½ Sr	11. Gruppe.
3. Gruppe.		*Sn* 59 = ½ Sn
N 14 = N		*Au* 197 = Au
P 31 = P		*Pt* 98,5 = ½ Pt
As 75 = As	8. Gruppe.	
Sb 122 = Sb	*Mg* 12 = ½ Mg	
		12. Gruppe.
4. Gruppe.		*Pb* 103,5 = ½ Pb
C 6 = ½ C		*Hg* 100 = ½ Hg
B 11 = B	9. Gruppe.	*Ag* 108 = Ag
Si 14 = ½ Si	*Al* 13,7 = ½ Al	*Cu* 31,7 = ½ Cu
		Bi 210 = Bi
5. Gruppe.		
H 1 = H		

Da die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen eine feststehende Thatsache war und immerdar bleiben wird, so muss jede Aenderung in den Atomgewichten auch eine Aenderung in der Schreibweise gewisser Formeln zur Folge haben, und aus diesem Grunde werden die Formeln vieler chemischen Verbindungen jetzt anders geschrieben als ehemals. Da die älteren Formeln noch keineswegs ganz beseitigt sind, sondern viele Chemiker die frühere Schreibweise immer noch beibehalten, so kommt es darauf an, aus jenen leicht in diese überzugehen und umgekehrt. Hierfür gelten folgende

Allgemeine Regeln: 1. Formeln, in denen entweder nur solche Symbole vorkommen, welche unverändert geblieben, oder nur solche, welche verdoppelt worden sind (also nur 1-, 3- und 5-werthige Elemente oder nur 2-, 4- und 6-werthige) werden nach der neuen Bezeichnung ebenso geschrieben wie nach der alten, z. B. KCl = KCl, $\mathit{SO_3}$ = SO_3, $\mathit{F_2O_3}$ = F_2O_3 etc.

2. Formeln, in denen beide Arten von Symbolen gemischt vorkommen, werden übersetzt

a) *aus der neuen in die alte Schreibweise*, indem man entweder

α) die Indices der unverändert gebliebenen (ungradwerthigen) Elemente — wenn dies, ohne dass Brüche entstehen, angeht — halbirt, z. B. K_2O = KO, B_2O_3 = $\mathit{BO_3}$, Cl_2O_7 = $\mathit{ClO_7}$, oder

β) im andern Falle die der gradwerthigen verdoppelt: NO = $\mathit{NO_2}$, CCl_3 = $\mathit{C_2Cl_3}$.

b) *aus der alten in die neue Schreibweise*, indem man entweder

α) die der ungradwerthigen Elemente verdoppelt, z. B. HO = H_2O, $\mathit{NO_3}$ = N_2O_3 etc., oder

β) wenn dies, ohne dass Brüche entstehen, angeht, die der anderen (2-, 4-, 6-werthigen) halbirt, z. B. $\mathit{NO_4}$ = NO_2, $\mathit{S_2Cl}$ = SCl.

Anmerkung: Bei der Uebersetzung alter Formeln in neue ist die unter 2 b β. gegebene Regel nicht allgemein giltig. Folgende Chloride nämlich, auf welche sie Anwendung finden könnte, werden nach der Regel 2 b α. übersetzt: Die Chloride der Aluminium- und Eisengruppe von der Formel $\mathit{R_2Cl_3}$ (nicht RCl_3 sondern) = R_2Cl_6; die Chlorüre der Bleigruppe $\mathit{R_2Cl}$ (nicht = RCl sondern) = R_2Cl_2. Hieraus ergiebt sich, dass man in der modernen Chemie die Moleküle der durch diese Ausnahme betroffenen Chloride doppelt so gross annimmt als die ältere Chemie; und zwar geschieht dies deshalb, weil die einfachen Formeln nur 1 Vol. Dampf entsprechen würden, in der modernen Chemie aber der Grundsatz gilt, **dass alle Formeln Molecularformeln** sein, d. h. 2 Volum Dampf entsprechen müssen.

2. Constitution der Moleküle (hier speciell der Salzmoleküle). Charakteristisch für die ältere Anschauungsweise war die strenge und ganz allgemeine Durchführung des Dualismus. Die vor der modernen Chemie allgemein gebräuchliche Nomenclatur und Schreibweise der Salze war ein unmittelbarer Ausfluss dieser Ansicht. In der That hielt man ehemals für ausgemacht, dass in den Salzen wirklich Säure und Base als nähere Bestandtheile nebeneinander existirten, ganz der Auffassung entsprechend, welche Cap. 1, § 1 dieses Abschnittes durchgeführt ist. Der Name *schwefelsaures Kupferoxyd* und die Formel $\mathit{CuO, SO_3}$ waren ganz im Sinne dieser Annahme gewählt. Hiernach beständen die Symbole für alle Salzmoleküle immer aus zwei Hälften, von denen

die erste die Base, die zweite die Säure bezeichnete. Man dachte sich, dass der im Salz enthaltene Sauerstoff zu dem einen Theile mit dem Metall, zu dem anderen Theile mit dem Metalloide verbunden sei und bezeichnete die dadurch entstehenden binären Verbindungen als die näheren Bestandtheile der Salze. Im Cap. 6 findet man für die wichtigsten Salze die dualistischen Formeln neben den nach der Unitärtheorie gebildeten bezeichnet. — Auch bei den Hydraten bediente man sich der dualistischen Schreibweise, indem man das Wassermolekül dem Molekül des Anhydrides einfach anhängte, z. B. KO,HO.

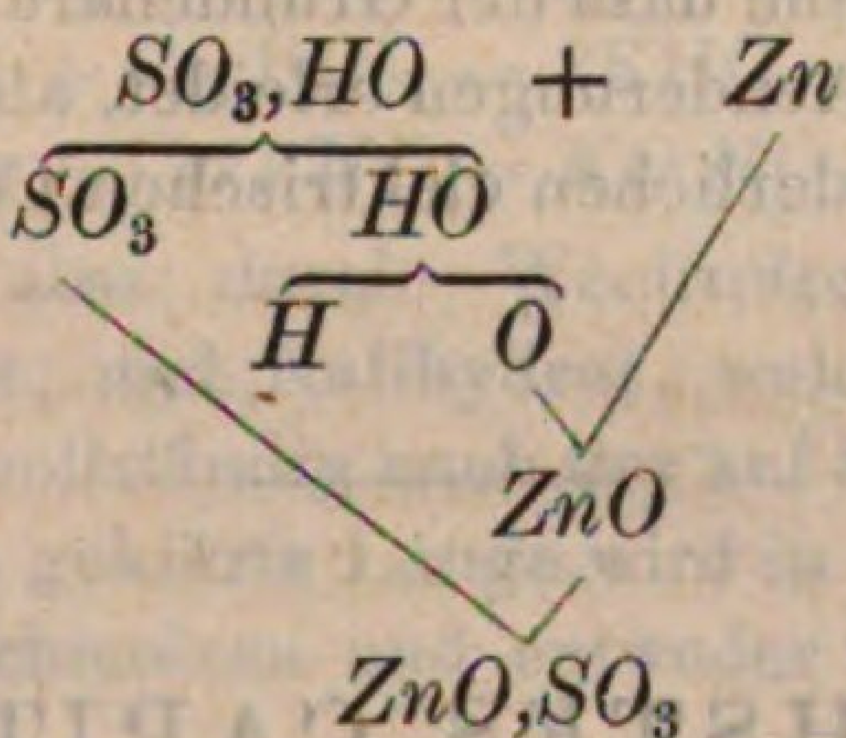
Dieser Dualismus fand dann auch nach der älteren Ansicht in den Reactionsformeln seinen Ausdruck, also bei der Zersetzung von Salzen (oder Hydraten) durch Basen resp. Säuren:

$$KO,NO_5 + SO_3 = KO,SO_3 + NO_5$$
$$CaO,CO_2 + NO_5 = CaO,NO_5 + CO_2 \text{ etc.}$$

oder bei der Wechselzersetzung zweier Salze:

$$BaO,NO_5 + KO,SO_3 = KO,NO_5 + BaO,SO_3$$
$$CuO,SO_3 + NaO,CO_2 = NaO,SO_3 + CuO,CO_2 \text{ etc.}$$

Endlich fasste man auch die Entstehung von Salzen durch Einwirkung von Oxysäuren auf Metalle im dualistischen Sinne auf, z. B. für die Entstehung des Zinkvitrioles aus verdünnter Schwefelsäure und Zink stellte man folgendes Schema auf:



d. h. man nahm an, dass zuvörderst das Schwefelsäurehydrat in Schwefelsäure und Wasser, dann letzteres in Wasserstoff und Sauerstoff zerfalle; dass der dabei frei werdende Sauerstoff sich hierauf mit dem Zink zu Zinkoxyd und endlich dieses erst mit SO_3 zu schwefelsaurem Zinkoxyd verbindet. Da aber das Zink für sich das Wasser nicht zu zersetzen vermag, sondern nur bei Gegenwart einer Säure (Schwefelsäure), so erklärte man sich diesen anscheinenden Widerspruch dadurch, dass man annahm, die Schwefelsäure SO_3 mache, weil sie selbst Verwandtschaft zum Zinkoxyd besitzt, das Zink geneigter, sich mit Sauerstoff zu verbinden, steigere gewissermassen seine Verwandtschaft zu Sauerstoff, um dann Gelegenheit zu haben, sich mit dem (sich erst bilden sollenden!) Oxyd zu einem Salze zu verbinden. Diese eigenthümliche Aeusserung der Affinität bezeichnete man als prädisponirende Wahlverwandtschaft. Es genügt, darauf hinzuweisen, dass diese sehr gezwungene Annahme überflüssig wird, wenn man sich die Säuren und Salze nicht dualistisch zusammengesetzt denkt.

3. Elektrochemische Theorie. Die Thatsache, dass sich binäre Verbindungen durch den elektrischen Strom zersetzen lassen, wobei sich das eine Element am positiven, das andere am negativen Pole absetzt, führte zu der Annahme, dass jedem Element ein bestimmter elektrischer Charakter zukomme (elektropositive und elektronegative Elemente). Die Verbindung zweier Elemente wäre

dann die Consequenz dieses ursprünglich vorhandenen elektrischen Gegensatzes und die Energie der Verwandtschaft würde von der Grösse dieses Gegensatzes abhängen. Hiernach wurden diese Elemente in eine Reihe geordnet, welche man die *elektrochemische Spannungsreihe* nannte (Berzelius).

Auch binäre Verbindungen tragen nach dieser Theorie je nach der Natur des in ihnen enthaltenen Radicals einen mehr positiven oder negativen elektrischen Charakter. Die Oxyde, Sulphide und Chloride der ersten Glieder dieser Spannungsreihe (meist Metalloide), welche sich bei der elektrolytischen Zersetzung ihrer Doppelverbindungen in der Regel am positiven Pole ausscheiden, sind hiernach negativ, die entsprechenden Verbindungen der letzten Glieder (Metalle), welche sich am negativen Pole ausscheiden, elektropositiv. Hiernach betrachtete man im Allgemeinen die Säuren als mehr negative, die Basen als mehr positive Verbindungen. In den Salzen endlich konnte sich der elektrische Gegensatz vollständig ausgleichen (neutrale Salze) oder aber doch noch immer nach der einen oder anderen Richtung ein elektrischer Charakter übrig bleiben (saure Salze, basische Salze). Doppelsalze endlich waren Verbindungen eines elektropositiven mit einem elektronegativen einfachen Salze.

Mit dem Dualismus hat auch diese Ansicht fallen müssen, da sich durch die erweiterte chemische Erfahrung herausgestellt hat, dass Elemente sehr verschiedener elektrischer Natur (z. B. Chlor und Wasserstoff) in manchen Verbindungen einander vertreten können, ohne dass der Grundcharakter des dadurch entstandenen Productes so auffallende Aenderungen erleidet, als man unter Annahme eines ganz bestimmten und unabänderlichen elektrischen Charakters der Elemente anzunehmen berechtigt ist.

SECHSTES CAPITEL.

§ 1. Die wichtigsten Salze, Oxyde und Säuren und deren Gewinnung im Grossen.

1. Pottasche oder kohlens. Kalium, $K_2(CO_3)$ oder KO,CO_2. Jetzt nur noch in einigen weniger bevölkerten Gegenden, ehemals allgemein aus der Asche von Landpflanzen dargestellt. Alle Pflanzen enthalten Kali, meistens an organische Säuren gebunden, welche beim Verbrennen Kohlensäure geben. Die Verbrennung erfolgt in Gruben. Die Asche wird als *rohe Pottasche* in den Handel gebracht oder durch Auslaugen und Abdampfen gereinigt (*ausgeschlagene* oder *ausgerührte Pottasche*, je nachdem man den Verdampfungsrückstand zu festen Kuchen erstarren lässt und dann mit den Beile ausschlägt oder durch Rühren in eine grobpulverige Masse verwandelt). Solche aus Pflanzenaschen dargestellte Pottasche kommt gegenwärtig noch aus Schweden (*Okras*), den Karpathen (*Aschengrieben*), Schlesien (*Sinterasche*), den Ostseegegenden (*Kolberger* und *Danziger Waidasche*), Polen (*Blauasche*). In mehr bevölkerten Gegenden, wo intensive Landwirthschaft betrieben wird, fehlt es hierzu an geeigneter Bodenfläche, und übrigens verträgt sich diese Fabrication nicht mit einer rationellen Cultur, weil der Boden dadurch an Kali erschöpft und mit der Zeit unfruchtbar wird.

Andere Darstellungsweisen: a) a u s d e r S c h l e m p e v o n d e r R ü b e n-

zuckermelassenspritfabrication. Die Rübenzuckermelasse (der nicht krystallisirbare Zucker) wird durch Gährung in Alkohol verwandelt und dieser dann durch Destillation gewonnen. Der Rückstand von der Destillation heisst *Schlempe*, welche man eindampft verkohlt (Schlempenkohle), dann mit Wasser auslaugt und eindampft. Der Eindampfungsrückstand besteht dann zum grossen Theil als Pottasche. — b) aus dem Schweisse der Schafwolle. Die Wolle wird durch Seifenwasser gewaschen, die Waschwässer eingedampft, der Rückstand in Retorten erhitzt und der hiervon wiederum bleibende Rückstand durch Auslaugen auf Pottasche verarbeitet. — Auch diese beiden Fabricationsmethoden sind nicht rationell, da die so gewonnene Pottasche ebenfalls aus dem Boden stammt. — c) aus Mineralien. — Eine lohnende Fabrication aus Feldspath (kieselsaurer Kalithonerde) ist bis jetzt noch nicht gelungen. Dagegen finden sich bei Stassfurt unter den Abraumsalzen kalihaltige Mineralien *(Carnallit* u. *Kieserit)*, welcheauf Pottasche verarbeitet werden können.

Benutzung der Pottasche, gegenwärtig durch die Soda, welche sich leicht in beliebig grossen Quantitäten gewinnen lässt (s. d.), sehr eingeschränkt: zur Darstellung von böhmischem Krystall- und engl. Flintglas, von Schiesspulver, Kalisalpeter, Blutlaugensalz, Kaliumhydrat etc.

2. Kaliumhydrat oder **Aetzkali**, K(HO) oder dualistisch KO,HO, wird aus Pottasche durch Einwirkung von Calciumhydrat gewonnen:

$$K_2(CO_3) + Ca(HO)_2 = 2KHO + Ca(CO_3)$$

$$\text{oder } KO,CO_2 + CaO,HO = KO,HO + CaO,CO_2.$$

Hiernach entsteht also durch Wechselzersetzung kohlensaures Calcium, welches unlöslich ist, und Kalihydrat, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Zersetzung ist vollständig nach der auf S. 154 gegebenen allgemeinen Regel. Die durch Absetzen geklärte Lauge wird in eisernen, zuletzt in silbernen Kesseln eingedampft, geschmolzen und entweder in Stengelform gegossen oder ausgerührt.

Eigenschaften: Das käufliche Aetzkali ist nicht ganz rein; es enthält in der Regel etwas Schwefelsäure, Chlor, Kieselsäure, auch wohl Thonerde. Leicht löslich in Wasser, an der Luft feucht werdend (zerfliessend), stark ätzend, zerstört animalische und vegetabilische Fasern schon in der Kälte, sehr rasch beim Erwärmen.

Benutzung: Zur Herstellung von weicher Seife (*Schmierseife*, *Kaliseife)*, in der Medicin zum Aetzen (Lapis causticus chirurgorum) oder in Alkohol gelöst zum inneren Gebrauche (Tinctura kalina), ferner in chemischen Laboratorien zur Zersetzung von Salzen und mancherlei anderen Zwecken.

3. Salpeter oder **salpetersaures Kalium**, K(NO_3) oder KO,NO_5. Salpetersäure bildet sich in der Natur unter dem Einfluss von Luft, Wärme und Feuchtigkeit aus verwesenden stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Sie verbindet sich mit den im Boden enthaltenen Basen, namentlich Kalk, Magnesia, Kali, Natron. So entstehen verschiedene salpetersaure Salze: *Kalksalpeter*, *Magnesiasalpeter*, *Kalisalpeter*, *Natronsalpeter*, welche indess in den meisten Gegenden durch die atmosphärischen Wasser gelöst und im Boden vertheilt werden. Nur an vor Regen geschützten Localitäten oder in regenlosen Gegenden können sich Salpeterlager bilden, z. B. in den Höhlen mancher Kalksteingebirge (Salpeterhöhlen) auf Ceylon, in Calabrien, Frankreich, bei Homburg und Belgrad; ferner an der Erdoberfläche in Ungarn, Aragonien, Ostindien und Süd-

amerika (Peru, wo ein sehr mächtiges Lager von Natronsalpeter sich findet). Künstlich ahmt man den Salpeterbildungsprocess in den *Salpeterplantagen* nach.

Darstellung: Die verschiedenen Salpetersorten müssen in Kalisalpeter umgewandelt werden. Dies geschieht a) bei *Kalk-* und *Magnesiasalpeter* durch Auslaugen, Zersetzen mittels Pottasche *(Brechen der Lauge)*, wobei sich durch Wechselzersetzung kohlensaurer Kalk oder Magnesia und salpetersaures Kali bildet, Eindampfen der Lösung, Krystallisiren *(Rohsalpeter)*, nochmaliges Auflösen und Umkrystallisiren *(Raffinirter Salpeter* entweder in grossen Krystallen oder in Form eines krystallinischen Pulvers, *Salpetermehl)*. — b) bei *Natronsalpeter* durch Auflösen und Versetzen der Lauge mit Stassfurter Chlorkalium, wo sich bei Einhaltung geeigneter Concentrationsverhältnisse das Chlornatrium abscheidet und das leichter lösliche salpetersaure Kalium in Lösung bleibt. Eindampfen und Krystallisiren wie vorher (*Conversationssalpeter)*.

Benutzung zur Fabrication von Schiesspulver, engl. Schwefelsäure und der Salpetersäure, ferner in der Glasfabrication zur Darstellung explosiver Gemische und in der Haushaltung zum Einpökeln des Fleisches.

4. Soda oder **kohlensaures Natrium,** $Na_2(CO_3) + 10H_2O$ oder $NaO,CO_2 + 10HO$; **Glaubersalz** oder **schwefelsaures Natrium,** $Na_2(SO_4) + 10H_2O$ oder $NaO,SO_3 + 10HO$ und **Salzsäure,** $HCl + xH_2O$.

Vorkommen: Viele See- und Strandgewächse enthalten ausser Kalium auch Natrium, an organische Säuren gebunden, und liefern bei der Verbrennung eine Asche, welche neben geringeren Mengen kohlensauren Kaliums reichliche Mengen Soda enthält *(Sodaasche*, oder *Pflanzensoda)*; Fabrication derselben an den Küsten von England (*Kelp)*, Frankreich *(Varech)*, Spanien *(Barilla)*, an den atlantischen Küsten und an der Mittelmeerküste von Frankreich (*Salicor)*. Diese Aschen werden ebenso verarbeitet wie die Pottasche. Ehemals war dies abgesehen von dem untergeordneten Vorkommen der Soda im Mineralreich, die einzige Gewinnungsweise der Soda. Jetzt stellt man sie in ausserordentlich grossen Mengen aus Kochsalz her.

Sodafabrication, nach Leblanc. Kochsalz wird mit concentr. Schwefelsäure gemischt und in Muffel- oder Flammenöfen erhitzt: Hierbei entweicht Salzsäure und schwefelsaures Natrium (kurzweg *Sulphat* genannt) bleibt im Rückstande (vgl. S. 153). Letzteres wird mit Kohle und Kreide (kohlens. Calcium) gemischt und in einem Flammenofen stark geglüht, wobei die Kohle reducirend auf die Schwefelsäure wirkt, zu Kohlenoxyd und an der Luft zu Kohlensäure verbrennt; das so entstandene Schwefelnatrium wirkt sogleich zersetzend auf das kohlensaure Calcium, und bildet durch Wechselzersetzung kohlensaures Natrium und Schwefelcalcium, ersteres leicht löslich, letzteres sehr schwer löslich. Das Gemenge heisst *Rohsoda.* Man laugt es mit Wasser aus, dampft die klare Lösung ab und lässt krystallisiren *(raffinirte Soda)*. Die Rückstände, welche wesentlich aus Schwefelcalcium bestehen, verarbeitet man neuerlich noch weiter und gewinnt daraus den Schwefel wieder.

Fabrication der Salzsäure: Das als Nebenproduct bei der Sulphatfabrication entweichende Salzsäuregas leitet man zuerst durch eine Reihe von grossen Töpfen und dann durch einen hohen Thurm, welcher mit Coaksstücken gefüllt ist. Kaltes Wasser fliesst den Thurm hinab und aus diesem durch die ganze Topfreihe. So begegnet das salzsaure Gas einem continuirlichen Wasserstrome, der sich allmälig mit dem Gase sättigt. Aus dem untersten Topfe läuft

fortwährend conc. Salzsäure aus. Das spec. Gewicht derselben im concentrirtesten Zustande beträgt 1,21 (= 25° B.) und ihr Gehalt an Chlorwasserstoff HCl beträgt 43 p. c.

Eigenschaften: Die *Soda* krystallisirt in grossen wasserhellen Krystallen, welche 10 Moleküle Krystallwasser, entsprechend 62,8 p. c., enthalten. Die Krystalle verwittern unter Wasserverlust an der Luft und geben schon bei gelindem Erhitzen das Wasser vollständig ab *(calcinirte Soda)*. — Das *Glaubersalz* enthält ebenfalls 10 Moleküle Krystallwasser, entsprechend 55,91 p. c., löst sich sehr reichlich in Wasser und giebt damit leicht eine übersättigte Lösung. — Die *rohe Salzsäure* bildet eine an der Luft stark rauchende, stechend riechende Flüssigkeit, welche durch Eisengehalt gelblich gefärbt erscheint.

Benutzung: *Soda* findet als eines der wichtigsten alkalischen Salze vielfach Verwendung in der chemischen Industrie, so namentlich zur Seifenfabrication *(harte Seife, Sodaseife)*, in der Glasfabrication, zum Bleichen und Waschen. — *Glaubersalz* wird in der Medicin als Abführmittel benutzt, ausserdem, wie beschrieben, zur Darstellung von Soda, ferner ebenfalls in der Glasfabrication und in der eigentlichen chemischen Industrie. — Die *Salzsäure* endlich ist gegenwärtig eine sehr vielfach benutzte Säure: in erster Linie zur Fabrication von Chlor im Bleichprocess, ausserdem in der Metallurgie zum Lösen verschiedener Salze, in chemischen Laboratorien, Pharmacie etc. Früher war die Verwendung eine geringere und man liess ursprünglich die bei dem Sodafabricationsprocesse als Nebenproduct entweichenden salzsauren Dämpfe frei in die Luft treten, wozu man grosse Schornsteine erbaute.

5. Doppeltkohlensaures Natrium, $NaH(CO_3)$ oder $NaO,CO_2 + HO,CO_2$, wird durch Einwirkung von Kohlensäure auf ein Gemenge von 1 Thl. krystallisirter und 3 Thle. wasserfreier Soda dargestellt. Die Kohlensäure wird absorbirt und es entsteht ein trocknes krystallinisches Pulver, weniger leicht löslich als Soda, verwandelt sich durch Glühen in einfachkohlensaures Natrium. Hauptanwendung in der Medicin zur Darstellung von Brausepulver und moussirenden Getränken.

6. Wasserglas. So nennt man Verbindungen von Kieselsäure mit Kali oder Natron oder den beiden Basen, welche sich im Wasser zu einer dicken Flüssigkeit lösen. *Kali-Wasserglas* wird durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver und Pottasche unter Zusatz von etwas Holzkohlenpulver, Kochen der geschmolzenen Massen mit dem fünffachen Volum Wasser und Eindampfen der Lösung gewonnen. Die Kohle setzt man der Schmelze zu, damit durch sie die Kohlensäure in Kohlenoxyd reducirt und in Folge dessen von der Kieselsäure leichter ausgetrieben wird. *Natron-Wasserglas* wird ebenso gewonnen nur unter Anwendung von Soda statt Pottasche. *Doppel-Wasserglas* endlich, eine Doppelverbindung von Kali- und Natron-Wasserglas, stellt man durch Schmelzen von Quarzpulver mit einem Gemenge von Pottasche, Soda und Holzkohlenpulver dar.

Eigenschaften: Alle Wasserglaslösungen sind dicke, klebrige, meist durch Verunreinigungen gelblich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeiten, welche auf Holz oder Papier gestrichen zu einem glänzenden glasartigen Ueberzug trocknen und sich mit Kalksalzen unter Bildung von kieselsaurem Calcium umsetzen.

Benutzung: als Klebmittel, Kitt (giebt mit höchst feingepulvertem Flussspath einen vortrefflichen Porcellankitt), als Ersatzmittel für Seife zur Reinigung

in der Wäsche, in der Architektur zur Erzeugung wasserdichter Anstriche und zur Herstellung von Wandgemälden *(Stereochromie)*.

7. Kochsalz oder **Chlornatrium**, NaCl oder *NaCl*. Sehr verbreitet in der Natur: a) als *Steinsalz:* Wieliczka und Bochnia, seit 800 Jahren im Betrieb (Wasserdurchbruch am 19. November 1868); Stassfurt, erschlossen 1839—43, in Betrieb seit 1851, berühmt namentlich durch die auflagernde Schicht von sogen. Abraumsalzen *(Polyhalyt*, ein Tripelsalz von schwefelsaurem Kalium, Calcium und Magnesium, *Kieserit*, wasserhaltiges schwefelsaures Magnesium, *Carnallit*, Chlorkaliummagnesium mit Wasser krystallisirend, und *Kainit*, Doppelsalz aus schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium), ferner Berchtesgaden, Hallein, Hallstadt, Ischl, Hall, Jaxtfeld, Wimpfen, Dieuze im Elsass, Cheshire und Worcester in England In neuester Zeit erschlossen: Segeberg im Holsteinischen, Sperenberg, südlich von Berlin. Die Steinsalzlager sind Verdampfungsrückstände urweltlicher Meere, was namentlich durch ein genaueres Studium des Stassfurter Lagers bewiesen worden ist. — b) als *Meersalz*. Der atlantische Ocean enthält durchschnittlich 3,50, die Nordsee 3,44 und die Ostsee 1,77 p. c. Salz. Diese bestehen zu etwa 75 p. c. aus Kochsalz, die übrigen 25 p. c. werden der Hauptsache nach gebildet durch Chlormagnesium, Chlorkalium, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Calcium und Bromnatrium. Ganz abweichend ist die Zusammensetzung mancher Binnenseeen, z. B. des Todten Meeres, welches eine conc. Salzlösung mit 24 p. c. Salzgehalt ist; davon ist etwa die Hälfte Kochsalz und der Rest zum grössten Theile Chlormagnesium und Chlorcalcium, zum kleineren Theile Chlorkalium und noch zahlreiche andere Salze leichter und schwerer Metalle in geringen Mengen beigemischt. — c) *Soolsalz*. Natürliche, mehr oder weniger gesättigte Salzlösungen oder künstlich erzeugte Soolen durch Einleiten von Wasser in stark mit Kochsalz imprägnirtes Erdreich (Bohrlöcher, Sinkwerke). — d) *Steppen-* oder *Wüstensalz*, in einigen dürren Steppen Russlands in der Gegend der unteren Wolga am schwarzen und kaspischen Meere, wo selbst weite Salzsümpfe und flache Salzseeen sich finden, aus denen durch fortwährende Verdunstung Salz an der Oberfläche auskrystallisirt.

Gewinnung: Steinsalz wird bergmännisch gewonnen, Meersalz durch freiwilliges Verdunsten des Meerwassers in nahe am Strande angelegten flachen Bassins (Salzgärten), Soolsalz durch Abdampfen von natürlichen oder künstlichen Soolen in flachen eisernen Pfannen, eventuell unter Benutzung von Gradirwerken.

Benutzung: Namentlich als Nahrungsmittel (wesentlicher Bestandtheil des Blutes) und zur Sodafabrication. Denaturirtes Salz ist Kochsalz, welches durch Beimengung verschiedener Substanzen zum Genuss untauglich gemacht wird. Es unterliegt nicht der Besteuerung und kann nur zu industriellen Zwecken verwendet werden.

8. Borax oder **zweifach-borsaures Natrium**, $Na_2(B_4O_7) + 10H_2O$ oder $NaO,2BO_3 + 10HO$, findet sich in geringen Mengen an den Ufern einiger Seeen in Thibet und in Californien, wird aber meist künstlich dargestellt durch Neutralisiren natürlicher Borsäure (vgl. S. 40) mittels kohlensauren Natriums. Grosse, wasserhelle Krystalle. Benutzung theils, wegen seiner Fähigkeit Metalloxyde zu lösen, zum Löthen (vgl. S. 21) und zur Herstellung von Legirungen, theils in Verbindung mit Metalloxyden zur Herstellung von Email auf Eisen und von schmelzbaren Farben für die Porzellanmanufactur.

9. **Bittersalz** oder **schwefelsaures Magnesium**, $Mg(SO_4) + 7H_2O$ oder $MgO,SO_3 + 7HO$, findet sich natürlich krystallisirt in geringeren Mengen, ferner gelöst als Bestandtheil verschiedener Mineralwässer (Bitterwässer), in Meerwasser, in Salzsoole u. s. w.; wird in grösserer Menge künstlich dargestellt durch Auflösen von Magnesit (kohlensaures Magnesium) in Schwefelsäure. Anwendung hauptsächlich in der Medicin.

10. **Kohlensaures Magnesium**: $Mg(CO_3)$ oder MgO,CO_2 kommt in der Natur als Magnesit vor und wird künstlich durch Fällung von schwefelsaurem Magnesium mittels kohlensauren Natriums oder Kaliums erhalten. Im letzteren Zustande bildet es ein sehr leichtes, blendend weisses erdiges Präparat, welches durch ein Sieb getrieben als äusserst lockres Pulver erscheint. Anwendung in der Medicin als mildes, langsam wirkendes Abführmittel.

11. **Kohlensaures Calcium**: $Ca(CO_3)$ oder CaO,CO_2. Vorkommen in der Natur in sehr verschiedenen Formen: *Isländischer Kalkspath* oder *Doppelspath*, grosse durchsichtige Krystalle, welche das Licht doppelt brechen; *gewöhnlicher Kalkspath*, in mehr oder weniger gut ausgebildeten drusenförmig vereinigten Krystallen, welche meist 6-seitige, 3-flächig zugespitzte Säulen bilden; *Marmor*, von körnig krystallinischem dichten Gefüge, verschieden gefärbt, politurfähig; *Kalkstein*, dicht, unansehnlich gefärbt, oft mit thierischen Ueberresten oder sandigen Bindemitteln durchzogen; *Mergel*, mit überwiegenden Mengen Thon gemischt; *Kreide*, von erdiger Beschaffenheit, bestehend aus den Schalen mikroskopisch kleiner urweltlicher Thiergeschlechter, bildet ganze Gebirgsmassen; *Tropfsteine (Stalaktiten, Stalagmiten)*; *Kalktuff*; *Kalksinter*, entstanden in Kalksteinhöhlen durch Verdunsten des durch das Gestein fliessenden kalkhaltigen hohlensauren Wassers; *Sprudelstein* und *Erbsenstein* als Absatz an den Ausflussmündungen kalkhaltiger Quellen (Carlsbad); Arragonit mit abweichender Krystallform; ferner als Bestandtheil der meisten natürlichen Quellen- und Brunnenwässer und endlich als Bestandtheil der Knochen, Panzer, Schalen, Gehäuse verschiedener Thiergeschlechter, z. B. Muscheln, Korallen, Schneckengehäuse, Krebsschalen, Krebssteine etc.

Eigenschaften: Das kohlensaure Calcium ist in reinem Wasser völlig unlöslich, etwas löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser und scheidet sich aus demselben durch Verdunsten oder auch schon nach Austreibung der überschüssigen Kohlensäure ab; deshalb verwittern Kalksteine (Marmor), wenn auch langsam, im Freien durch lange dauernden Angriff durch atmosphärisches Wasser. Alle genannten Varietäten haben die Härte 3 und verlieren durch Glühen an offener Luft ihre Kohlensäure.

Benutzung verschieden: Marmor in der Architektur und Plastik; Kalkstein zur Darstellung von Aetzkalk (durch Brennen), in der Sodafabrication und bei verschiedenen anderen Processen der chemischen Industrie; Kreide als Schreibmaterial und Anstrichfarbe; Kalktuff zu architektonischen Anlagen in Gärten und dergleichen. — Das kohlensaure Calcium hat eine grosse Bedeutung für die Ernährung der Gewächse und indirect auch für die der Thiere. Es ist ein nie fehlender Bestandtheil der Pflanzen und lagert sich bei den höheren Thieren, wie erwähnt, hauptsächlich im Knochengerüste, bei den niederen in den Schalen, Panzern etc. ab.

12. **Kalk** oder **Aetzkalk**, CaO oder CaO, wird dargestellt durch Brennen natürlicher Kalksteine in grossen Schachtöfen, wobei die Kohlensäure entweicht

und die Base zurückbleibt *(gebrannter Kalk)*, löscht sich mit Wasser (vgl. 128) zu *Calciumhydrat*, bildet mit etwas mehr Wasser angerührt *Kalkbrei*, mit Sand gemischt *Mörtel*, mit noch mehr Wasser verdünnt *Kalkmilch*, und löst sich endlich in sehr grossen Mengen klar auf *(Kalkwasser)*, verwandelt sich in Berührung mit Kohlensäure leicht in kohlensauren Kalk.

Benutzung: Vor allen Dingen als Baumaterial zum Verkitten und Abputzen des Mauerwerkes. Der hierzu dienende Mörtel zieht allmälig Kohlensäure an und verwandelt sich mit der Zeit mehr oder weniger tief in steinharten kohlensauren Kalk. Dafür tritt das Hydratwasser aus, und so lange dieser Process oberflächlich noch nicht beendet ist, werden Wände, die mit Kalk verputzt sind, unter dem Einfluss der ausgeathmeten Kohlensäure immer wieder von Neuem feucht.

13. Gyps oder **schwefelsaures Calcium,** $Ca(SO_4) + 2H_2O$ oder $CaO,SO_3 + 2HO$. Vorkommen: als *Marienglas* oder *Fraueneis* in Form grosser, wasserheller, durchsichtiger, leicht spaltbarer Krystalle; *Fasergyps* in fest zusammenhängenden faserigen Krystallen; *Schaumgyps*, aus kleinen Schuppen, *körniger Gyps* aus Körnern, *dichter Gyps* aus dichten Massen bestehend; endlich als *Alabaster* in Form einer sehr dichten, feinkörnigen, weissen, atlasglänzenden Masse.

Eigenschaften: In Wasser etwas löslich, doch in kaltem leichter als heissem (380 Thle. von jenem und 388 Thle. von diesem). Auf 120—130° erhitzt verliert er sein Krystallwasser und gewinnt hierdurch die Fähigkeit mit Wasser angerührt jenes Krystallwasser wieder aufzunehmen und dadurch zu einer harten Masse zu erstarren. Gegenstände aus Gyps verwittern wegen ihrer Löslichkeit im Freien unter dem Einfluss des atmosphärischen Wassers ziemlich rasch; man schützt sie durch Lacküberzug oder durch Tränken mit geschmolzener Stearinmasse.

Benutzung: hauptsächlich als gebrannter Gyps zur Herstellung von Gypsabgüssen (Statuen, Stukkaturarbeiten, Fussböden etc.).

14. Phosphorsaures Calcium: Vorkommen als *Phosphorit* und *Apatit*, ferner als Bestandtheil der Knochen höherer Thiere (neben kohlensaurem Calcium). In Wasser unlöslich, giebt mit Schwefelsäure oder Salzsäure gemengt sogenanntes *Superphosphat*, ein saures phosphorsaures Calciumsalz, welches sich in Wasser zum Theil löst. Hauptanwendung desselben in der Landwirthschaft als Düngemittel, da die Phosphorsäure ein unentbehrliches Nahrungsmittel für Pflanzen und indirect auch für Thiere ist. Guanolager bestehen aus den erhärteten Excrementen von Vögeln, welche in regenlosen warmen Gegenden scharenweise auf unbewohnten Inseln nisten.

15. Schwefelsaures Barium, $Ba(SO_4)$ oder BaO,SO_3, kommt in der Natur in grösseren Mengen als *Schwerspath* vor und wird künstlich durch Fällen einer Barytlösung (durch Auflösen von Witherit in Salzsäure erhalten) mittels Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes in Form eines zarten weissen Pulvers gewonnen, welches unter dem Namen *Blanc fixe* oder *Permanentweiss* als Anstrichfarbe dient.

16. Alaun oder **schwefelsaures Kalium-Aluminium,** $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ oder $KO,SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24H_2O$, kommt an einzelnen Orten der Erde natürlich vor, wird aber in grösster Menge künstlich dargestellt und zwar

entweder aus Alaunstein, Alaunschiefer oder Alaunerde, krystallisirt in grossen, gut ausgebildeten, luftbeständigen Oktaëdern, welche meist zu Krystallgruppen zusammengewachsen sind. Sie enthalten 24 Mol. Krystallwasser entsprechend ca 47 p. c., schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen nach dem Verdunsten des Wassers eine weisse sehr poröse Masse (*gebrannter Alaun*). Anwenduug hauptsächlich in der Färberei als Beizmittel zur Fixirung der Farbe auf der Zeugfaser, ausserdem in der Gerberei zur Darstellung des weissgaren Leders, in der Papierfabrication als Zusatz zum Leim, zur Bereitung feuerabhaltender Anstriche, zur Klärung trüben Wassers und in der Medicin als adstringirendes (zusammenziehendes) Mittel.

17. Glas: eine chemische Verbindung von Kieselerde mit Kali oder Natron und einer oder mehreren anderen Basen, z. B. Kalk, Thonerde oder schweren Metalloxyden; doch dürfen letztere nur in untergeordneter Menge vorhanden sein (kiesels. Kalium oder Natrium für sich sind löslich, s. Wasserglas). Vorzüglich ausgezeichnet durch seine Durchsichtigkeit, verbunden mit Schmelzbarkeit und Schweissbarkeit, chemische Beständigkeit, Härte, verbunden mit Festigkeit und Elasticität (leider auch Sprödigkeit), durch seinen Amorphismus und endlich seine Luftbeständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedenartigsten chemischen Agentien. Alle diese Eigenschaften zusammengenommen bedingen den Werth des Glases und haben es zu einem bedeutenden Förderungsmittel der Cultur gemacht.

Glassorten: 1. *Flaschen-* oder *Bouteillenglas*, dunkelolivengrün, enthält ausser Kali und Kalk noch beträchtliche Mengen von Eisenoxydul, Manganoxyd, Magnesia und etwas Thonerde; 2. *Halbweisses Glas* zu ordinären Arzneiflaschen, gewöhnlichen Fensterscheiben; weniger eisenhaltig, nur schwach grünlich gefärbt; 3. *Weisses Hohlglas*, zu Trinkgefässen, weissen Arzneiflaschen, weissen Fensterscheiben; möglichst frei von färbenden Metalloxyden; 4. *Böhmisches Schleif-* oder *Krystallglas*, ein sehr reines Kalikalkglas auszeichnet durch sehr grosse Härte, Reinheit und Schwerschmelzbarkeit; 5. *Bleihaltiges Glas*, ausgezeichnet durch lebhaften Glanz und Politurfähigkeit, Farblosigkeit, schönen fast metallischen Klang, hohes specifisches Gewicht, grosse Strahlenbrechung und Farbenzerstreuungsvermögen; Anwendung daher zu verschiedenen Kunstgegenständen *(engl. Krystallglas)*, zu optischen Zwecken *(Flintglas)* und zur Imitation von Edelsteinen *(Strass)*. 6. *Gefärbte Gläser*, durch besondere Zusätze oder künstliche Verarbeitung in charakteristischen Farben und Formen hergestellt: *gelb* durch Kohle, antimonsaures Bleioxyd, Eisenoxyd, Uranoxyd, Silberoxyd oder Chlorsilber; *grün* durch Chromoxyd oder ein Gemenge aus diesem und Kupferoxyd; *roth* durch Kupferoxydul oder Gold (Rubinglas); *violett* durch Mangan; *blau* durch Kobaltoxyd oder Kupferoxyd; *schwarz* eigentlich nur intensiv blau, grün oder braun durch Zusatz grösserer Mengen von Kobaltoxyd, Chromoxyd, Braunstein und dergl. *Ueberfanggläser* sind Gläser, die aus einer Grundmasse mit einem anders gefärbten Ueberzug bestehen und oft durch Schleifen theilweise von diesem Ueberzug befreit worden sind.

Glasfabrication: Diese besteht in folgenden Operationen: 1. *Herstellung des Satzes.* Die Materialien für die Glasfabrication sind a): Gelber oder weisser Sand, gepulverter Quarz oder Bergkrystall, b) Pottasche, Soda oder Glaubersalz, c) gebrannter Kalk oder Kreide, d) Mennige, e) arsenige Säure, Salpeter oder Braunstein, f) Knochenasche, g) verschiedene Metalloxyde. Die Materialien

a) liefern die Kieselsäure, b) die alkalische Base (Kali oder Natron), c) den Kalk, d) wird nur für bleihaltige Gläser benutzt, die unter e) aufgezählten Materialien wirken als Reinigungsmittel (Entfärbungsmittel), f) benutzt man nur zur Darstellung von trüben Gläsern (Milchglas und Opalglas), und g) endlich sind die zum Färben nöthigen Metalloxyde (s. o). Alle diese Materialien werden scharf getrocknet feingepulvert und innig gemischt. — 2. *Schmelzen.* Die Schmelzgefässe *(Glashäfen)* sind grosse, mehrere Centner Satz fassende, cylindrische oder nach unten schwach konisch verjüngte Gefässe aus feuerfestem Thon; sie werden im Glasofen (einem Flammenofen) zum Glühen erhitzt und dann von aussen her (durch die Arbeitsöffnungen) mit dem Satze gefüllt. Nach 6—10-stündigen Heizen ist die Masse in völligem Fluss und ihre Bestandtheile wirken chemisch auf einander ein, die flüchtigen Säuren werden durch die Kieselsäure unter Aufschäumen verdrängt, und zuletzt muss der ganze Inhalt des Hafens eine klare feurigflüssige Masse bilden. — 3. das *Formen* ist eine rein mechanische Arbeit. Hohlglas wird geblasen, wozu man sich der Pfeife (eines eisernen Rohres mit Holzgriff) bedient. Massives und Spiegelglas wird gegossen. — 4. das *Kühlen.* Die glühendheissen Stücke kommen nach dem Formen sogleich in einen stark geheizten Ofen, welcher fest verschlossen wird und langsam verkühlt. Bei zu rascher Abkühlung wird das Glas spröde und verträgt Temperaturveränderungen nicht. Sogenanntes *Hartglas*, in neuester Zeit bekannt geworden, wird dargestellt, indem man die fertigen Stücke bis nahe zum Erweichen erhitzt, dann in ein Bad von geschmolzenem Paraffin taucht und dann abkühlen lässt; es ist sehr hart und widerstandsfähig, soll Temperaturwechsel sehr gut vertragen, aber, wenn einmal zerbrochen, in unzählig viele kleine Splitter zerspringen. — 5. *Aeussere Vollendung und Verzierung.* Diese ist theils mechanischer theils künstlerischer Art und die dazu nöthigen Arbeiten bestehen in Schleifen (mit Feuersteinpulver, Sand), Poliren (mit Tripel, Bimsteinpulver, englisch Roth oder Colcothar), Aetzen (mit Flusssäure) und Malen. — 6. *Kunstgläser.* Hierzu rechnet man verschiedene Glasfabricate, welche sich durch bunte, oft sehr eigenthümliche Färbung und besondere Formen auszeichnen: Incrustationen, Eisglas, Spitzen-, Band- und Fadenglas, Mellefiori- oder Mosaikglas, reticulirtes Glas.

Geschichtliches: Das Glas ist schon seit den ältesten historischen Zeiten bekannt und dargestellt worden (Aegypten), aber wahrscheinlich erst durch die Phönizier in den Handel gebracht. Glasfenster hat man seit dem 4. und 5. Jahrhundert nach Christus, doch waren alle Glasfabricate bis zum 16. Jahrhundert Luxusgegenstände. Erst seit auf der Insel Murano eine Glasfabrik errichtet wurde, gewann es eine immer allgemeiner werdende Verbreitung.

18. Thonwaaren: Thon ist kieselsaures Aluminium und findet sich in der Natur in verschiedener Reinheit (Porcellanthon oder Kaolin, Pfeifenthon oder gemeiner Thon, Lehm etc.). Alle Thonlager sind sedimentäre Verwitterungsproducte thonhaltiger Massengesteine (Feldspath, Granit, Gneis, Porphyr). Die unreinen Thonsorten sind Gemenge von reinem Thon mit kalkigen und anderen Mineraltrümmern, Sand, Resten organischer Substanzen und dgl. Feuchter Thon lässt sich formen (ist *plastisch*), schwindet beim Trocknen und wird durch Brennen hart und klingend. Reiner Thon bleibt hierbei weiss, unreiner färbt sich je nach den Beimengungen verschieden. Reiner Thon ist selbst im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar und sintert nur zusammen (feuerfester Thon); durch beigemengte Metalloxyde, welche sich in höherer Temperatur mit der Kieselsäure zu schmelz-

baren Silicaten verbinden (Flussmittel: Kali, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyd etc.), wird er schmelzbar oder erweicht doch wenigstens in starker Glühhitze. Thonwaaren im Allgemeinen nennt man alle aus Thon von verschiedener Reinheit geformten und nachher gebrannten Gegenstände; sie werden nach ihrer äusseren Beschaffenheit durch verschiedene Bezeichnungen unterschieden: Porcellan, Steingut, Steinzeug, Fayence, gemeine Töpferwaaren, Terra cotta, Chamotte, Ziegel. Die ersten drei sind dicht, die übrigen porös. Diese Thonwaaren entstehen durch passende Mischung reiner (unschmelzbarer) Thonsubstanz mit Flussmitteln: beim Glühen sintert jene zusammen, diese schmelzen und füllen die Zwischenräume aus. Weisse Thonwaaren müssen frei von färbenden Metalloxyden sein. Viele Thonwaaren werden mit einer Glasur überzogen, welche aus einem Gemenge leichter schmelzbarer Silicate besteht. Die vorzüglichste und am meisten geschätzte unter den Thonwaaren ist das eigentliche oder echte Porcellan.

Porcellanfabrication: Diese besteht in folgenden Operationen: 1. *Herstellung der Masse.* Porcellanerde oder Kaolin (deren Hauptfundorte gegenwärtig Morl und Trotha bei Halle, Seilitz bei Meissen, Wegscheid, Passau, Aschaffenburg, Oberfranken, Oberpfalz, Karlsbad, Brenditz in Mähren, Prinzdorf in Ungarn, St. Yrieix bei Limoges in Frankreich, St. Austell in Cornwall) wird gestampft, nass gemahlen und durch Schlämmen in ein unfühlbares Pulver verwandelt, dann mit reinem Quarz und bestem Feldspath (kieselsaures Kalium-Alumium), beide ebenfalls gemahlen und geschlämmt, in geeignetem Verhältniss gemischt. Der Feldspath dient hier als Flussmittel, der Quarz zur Herstellung des richtigen Verhältnisses der Kieselsäure. Alle drei Substanzen werden nass gemischt und durch Abpressen von Wasser befreit. Die ausgepresste plastische Masse muss eine Zeit lang liegen (faulen) und wird durch Schlagen von allen Luftbläschen befreit. — 2. Das *Formen* geschieht meist unter Anwendung der Drehmaschine mit der Hand oder durch Gypsformen. Kunstgegenstände werden nicht selten mit der Hand modellirt. — 3. Das *Trocknen* und *Verglühen.* Die fertig geformten Gegenstände werden zuerst an der Luft langsam getrocknet und dann in der obersten Etage des Porcellanofens bei nicht zu hoher Temperatur schwach gebrannt (verglüht), so dass sie fest werden und in Wasser nicht mehr erweichen, wohl aber dasselbe noch mit Begierde aufsaugen. — 4. Das *Glasiren.* Die Glasurmasse ist eine feingeriebene Mischung von Porcellanerde, Kieselsäure und alkalischen Salzen, mit Wasser zu einer dünnen Milch angerührt. Man taucht die verglühten Gegenstände hinein und zieht sie rasch wieder heraus, wodurch ein dünner gleichmässiger Ueberzug entsteht. Hierauf folgt abermaliges Trocknen an der Luft. — 5. Das *Brennen.* Die glasirten Gegenstände werden einzeln oder zu mehreren, so dass sie sich nicht berühren, in Capseln aus feuerfestem Thon (Chamotte) gesetzt und letztere in den Innenraum des Porcellanofens so übereinander geschichtet, dass die Flamme zwischen den einzelnen Säulen frei hindurch schlagen kann. Der Ofen wird vermauert. Man giebt anfangs eine mässige Hitze, das sogen Flattirfeuer, das während 10—12 Stunden allmälig gesteigert wird bis zur höchsten Hitze, dem Scharffeuer. Zuerst sintert die Glasur, dann fliesst sie und wird glasartig, zuletzt wird auch die Porcellanmasse durchscheinend, in Folge des Schmelzens des darin enthaltenen Flussmittels. Der ganze Glühprocess dauert in der Regel 30 Stunden. Nach dem Erkalten werden die Gegenstände herausgenommen und je nach der Güte sortirt (Feingut, Mittelgut, Ausschuss und Bruch). — 6. Das *Malen.* Die hierzu dienenden Farben sind

feingeriebene Gemische verschiedener Metalle, Metalloxyde und Flussmittel. Sie werden mit Terpentinöl oder Lavendelöl aufgetragen und die Gegenstände dann nochmals einer mässigen Hitze ausgesetzt. Hierbei schmelzen die Farben mit der Glasur zusammen *(einbrennen)*; sie müssen so fest haften, dass sie der Reibung ebenso widerstehen wie die Glasur. Man verwendet als Farben folgende Substanzen: Kobaltoxydul und salpetersaures Kobaltoxydulkali für Blau und Schwarz, Manganoxydul für Violett und Schwarz, Uranoxyd für Orange und Schwarz, Iridiummohr für Schwarz, Platinschwamm für Grau, Eisenoxyd für Roth, Braun, Violett und Sepia, Titanoxyd und Antimonoxyd für Gelb, Kupferoxyd für Grün, Kupferoxydul für Roth, Chromoxyd für Grün und Schwarz, chromsaures Eisenoxydul für Braun, chromsaures Blei, chromsaures Barium und Chlorsilber für Gelb, Cassiuspurpur (Gold und Zinnoxyd) für Carmin, Purpur und Violett, Zinnoxyd zur Nüancirung der anderen Farben. Vergoldung wird entweder durch Auftragen und Einbrennen von Malergold und nachheriges Poliren oder mittels einer Lösung von Schwefelgold in Schwefelbalsam (Auflösung von Schwefel in Terpentinöl) und Lavendelöl erzeugt; bei ersterem Verfahren erscheint das Gold nach dem Brennen matt, beim letzteren sogleich glänzend (Glanzgold), hält aber nicht so fest. — Die sogen. „*Lüsterfarben*" werden durch dünne Schichten von Metalloxyden hervorgebracht, welche sich glänzend und durchsichtig auf der Porcellanfläche (nur durch Adhäsion) abgelagert haben. Man schmilzt hierzu die betreffenden Metalloxyde mit Fichtenharz, löst das Product in Lavendelöl und Terpentinöl, überstreicht die Porcellanfläche und erhitzt ganz gelinde, so dass nur die organischen Bestandtheile der Farbenmischung verbrennen und die Metalloxyde dann an der Oberfläche haften bleiben. Man stellt auf diese Weise prachtvoll gefärbte, meist irisirende Schichten dar und ahmt die schönsten Färbungen des Perlmutters und der buntgefärbten Conchylien nach.

Die Fabrication der übrigen Thonwaaren ist in ihren Grundzügen der Porcellanfabrication analog: Herstellung der Masse durch Pulvern, Mischen, Schlämmen und Abpressen, Formen, Trocknen, Brennen, Glasiren. Sie unterscheidet sich nur durch die Wahl der Materialien und durch die weniger grosse Sorgfalt in der Behandlung.

Geschichtliches: Die ersten Anfänge der Thonwaarenfabrication verlieren sich in die ältesten Zeiten unserer Geschichte. Die heutige Industrie aber stammt von den Arabern, etwa aus dem 8. Jahrhundert. Aus Spanien gelangte die Kunst zunächst nach der Insel Majorka (Majolika), dann im 13. Jahrhundert nach Italien, von hier aus im 15. oder 16. Jahrhundert nach Deutschland (Nürnberg, Regensburg, Landshut etc.), Frankreich und England. Das eigentliche Porcellan wurde zwar schon in sehr alter Zeit von den Chinesen gefertigt, nachgebildet aber erst seit 1709 durch Böttger in Meissen. Hier wurde die Kunst anfangs als Geheimniss gehütet, doch schon 1720 entstand eine Porcellanfabrik in Wien und in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts hörte die Porcellanmanufactur auf, ein Geheimniss zu sein. Gegenwärtig wird sie fast in allen Culturländern gepflegt.

19. Ultramarin, eine schöne blaue Malerfarbe, welche ursprünglich nur von dem Lasurstein (aus Sibirien, der Tartarei und Bucharei, China, Tibet und Chile) gewonnen, seit 1828 aber auf Grund geglückter Versuche von Guimat und Gmelin künstlich dargestellt wird. Die Hauptbestandtheile des Ultramarins sind Thonerde, Kieselsäure, etwas Natrium, Schwefel und einige unwesentliche

Beimengungen; seine chemische Constitution ist noch nicht genau bekannt. Materialien zur Darstellung sind Thon und Schwefelnatrium oder statt des letzteren ein Gemenge aus Glaubersalz und Kohle. Diese werden innig gemischt, in Tiegeln geglüht, wieder zerrieben und nun unter Zusatz von Schwefel geröstet. Das Röstproduct wird mit Wasser fein zerrieben und geschlämmt.

20. Chromsäuresalze: Die wichtigsten sind: 1. das *gelbe* (neutrale) und das *rothe chromsaure Kalium*, beide löslich in Wasser, ausgezeichnet einerseits durch die Eigenschaft der Chromsäure, leicht einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben (sich zu Chromoxyd zu reduciren) und dadurch oxydirende Wirkungen zu üben, und andrerseits, mit verschiedenen Metalloxyden unlösliche, meist schön gefärbte Verbindungen zu geben. Wegen letzterer Eigenschaft benutzt man die Salze (namentlich das saure) in der Färberei und im Zeugdruck zum Fixiren von Metallfarben auf Geweben. Eine weitere Eigenthümlichkeit des chromsauren Kaliums besteht darin, dass es gewisse organische Stoffe, z. B. Leim oder Eiweiss, wenn man diese mit Lösungen des Salzes mischt und dann dem Lichte aussetzt, in Wasser unlöslich macht. Auch hierauf gründet sich seine Anwendung in der Färberei, besonders aber seine Benutzung zum Lichtdruck oder zur Heliographie (Gelatine- oder Leimlösung wird mit einer Lösung von chromsaurem Kalium versetzt, eine Platte damit überzogen, getrocknet, diese dann mit einem photographischen Negativ bedeckt und belichtet; hierdurch werden die belichteten Stellen, also die Schatten des Originals, unlöslich, die nicht belichteten Stellen dagegen, also die Lichter des Originals, bleiben löslich und lassen sich nachher durch Waschen der Platten entfernen, während die den Schatten entsprechenden stehen bleiben. Mit solchen Platten lässt sich dann drucken).

2. *Chromsaures Blei* und zwar neutrales, $Pb(CrO_4)$ oder PbO,CrO_3 (Chromgelb), und basisches, $Pb_2(CrO_5)$ oder $2PbO,2CrO_3$ (Chromroth). Beide unlöslich, dienen als Deckfarben in der Malerei und werden durch Wechselzersetzung eines löslichen Bleisalzes mit chromsaurem Kalium erhalten. Mit anderen färbenden oder nicht färbenden unlöslichen Pulvern vermischt entstehen Gemenge, welche in verschiedenen Nüancen von Blassgelb, Dunkelgelb oder Röthlichgelb erscheinen und mit eigenen Namen belegt werden, z. B. Neugelb, Neuchromgelb, Pariser Gelb, Kölnisches Gelb, Chromzinnober, Oesterreichischer Zinnober.

21. Eisenvitriol oder **schwefelsaures Eisen** (Eisenoxydul), $Fe(SO_4) + 7H_2O$ oder $FeO,SO_3 + 7HO$, wird fabrikmässig aus natürlich vorkommendem Schwefeleisen *(Pyrit, Schwefelkies)* gewonnen, welches man unter Mitwirkung von Feuchtigkeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt. Hierbei oxydirt sich sowohl das Eisen als auch der Schwefel. Das ablaufende Wasser enthält den Eisenvitriol gelöst, welchen man durch Abdampfen und Krystallisiren gewinnt. Man benutzt ihn in der Färberei zur Darstellung von Farben oder als Beize sowie zur Desinfection.

22. Zinkvitriol, schwefelsaures Zink, weisser Galitzenstein, $Zn(SO_4) + 7H_2O$ oder $ZnO,SO_3 + 7HO$, wird an einigen Orten fabrikmässig aus Zinkblende (Schwefelzink) dargestellt, welche man durch Rösten oxydirt, dann auslaugt und die Lösung durch Abdampfen zum Krystallisiren bringt. Das rohe Salz ist sehr unrein und muss zu den meisten Verbindungen erst nochmals gelöst und durch chemische Behandlung von den beigemengten anderen Metalloxyden befreit werden. Rein gewinnt man das Salz durch Auflösung von reinem Zink

in reiner Schwefelsäure. Benutzung in der Kattundruckerei, bei der Firnissbereitung, indem man Leinöl mit dem Salze kocht, in der Augenheilkunde und zur Darstellung verschiedener Zinkpräparate, z. B. des folgenden:

23. Zinkweiss oder **Zinkoxyd,** ZnO oder *ZnO*. Reiner Zinkvitriol wird mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Weisses Pulver, beim Glühen vorübergehend citronengelb, beim Abkühlen wieder weiss werdend. Benutzung als Anstrichfarbe (welche durch schwefelwasserstoffhaltige Gase nicht geschwärzt wird (vgl. S. 111) und in der Augenheilkunde zur Bereitung der Zinksalbe.

24. Kupfervitriol oder **schwefelsaures Kupfer,** $Cu(SO_4) + 5H_2O$ oder $CuO,SO_3 + 5HO$, wird im Grossen dargestellt a) durch Rösten künstlich erzeugten Schwefelkupfers, Auslaugen mit heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, Abdampfen und Krystallisiren; b) aus sogen. Kupferstein, welcher bei der hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers abfällt und im Wesentlichen aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen besteht. Behandlung ähnlich wie unter a. Auf diese Weise erhält man blaugrüne Krystalle, welche aus Eisenvitriol und Kupfervitriol *(gemischter Vitriol, Adlervitriol)* bestehen; c) direct aus Kupfer oder Kupferoxyd durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure unter Zutritt von Luft; d) als Nebenproduct bei mancherlei chemischen Processen, z. B. beim Affiniren des Silbers (vgl. den 4. Abschnitt). Schön blaue grosse Krystalle von widrigem, metallisch zusammenziehendem Geschmack, an der Luft verwitternd (unter Wasserverlust). Benutzung zur Darstellung verschiedener Kupferpräparate und namentlich in der Galvanoplastik.

25. Schweinfurter Grün, eine prächtige grüne Farbe, welche man als ein Doppelsalz aus essigsaurem Kupfer und arsenigsaurem Kupfer betrachten kann, dargestellt durch Erwärmen von gepulvertem Grünspahn mit gepulverter arseniger Säure in Wasser. Benutzung dieser Farbe trotz ihrer Schönheit doch eingeschränkt (wegen ihrer sehr giftigen Eigenschaften).

26. Cobaltsalze: 1. *Smalte*, ein schön blaues Pulver von verschiedener Farbenintensität je nach der Darstellung. Wird gewonnen durch Zusammenschmelzen von Glas mit Cobaltoxydul-Pulvern und Schlämmen. Sehr dauerhaft, widersteht allen Einflüssen von Luft, Feuchtigkeit und Säuren. — 2. *Cobaltultramarin* (THÉNARD's *Blau*), eine Verbindung von Cobaltoxydul mit Thonerde, welche entsteht durch Glühen von arsensaurem oder phosphorsaurem Cobaltoxydul mit Thonerde. Ebenfalls sehr beständig, aber ihres hohen Preises wegen weniger in Anwendung. Uebrigens sind diese beiden blauen Farben durch das künstliche Ultramarin sehr in den Hintergrund gestellt. — 3. *Grüner Zinnober* (RINMANN's *Grün*), eine Verbindung von Zinkoxyd und Cobaltoxydul von schön grüner Farbe. Wird gewonnen durch Fällung einer gemischten Lösung von Zinkvitriol und salpetersaurem Cobaltoxydul mittels kohlensauren Natriums, Waschen, Trocknen und Glühen.

27. Bleiweiss oder **basisch kohlensaures Blei,** wird dargestellt a) durch Digeriren einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd (Bleizucker) mit Bleiglätte, welche sich darin auflöst, und Sättigung der Lösung mit Kohlensäure (französ. Verfahren); b) durch Ueberleiten von Kohlensäure über ein feuchtes Gemenge von pulverisirter Bleiglätte und Bleizucker (engl. Verfahren). c) Durch

Einwirkung von Essigsäuredämpfen, feuchter Luft und Kohlensäure auf Bleiplatten, welche sich dadurch mit Bleiweiss überziehen (holländ. Verfahren). — Weisses, amorphes, unlösliches Pulver, welches als Anstrichfarbe eine weit ausgedehnte Anwendung findet.

28. Höllenstein oder **salpetersaures Silber,** Ag(NO_3) oder AgO,NO_5, dargestellt durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure, Abdampfen der Lösung und Krystallisiren. Farblose Krystalle, leicht schmelzbar, mit stark ätzenden Eigenschaften begabt und deshalb namentlich in der Chirurgie benutzt (zu diesem Zwecke schmilzt man die Krystalle und giesst sie in Form federkieldicker Stengelchen); ferner wird das Salz zur Darstellung photographischer Präparate angewendet und zu diesem Zwecke in grossen Mengen verbraucht.

29. Quecksilbersalze, a) *Aetzsublimat (Quecksilberchlorid)*, dargestellt durch Erhitzen von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz; flüchtig, sublimirbar. In heissem Wasser, ebenso in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich; Benutzung als Aetzmittel in der Heilkunde, in der Kattundruckerei, zum Conserviren getrockneter Pflanzen, als Mittel gegen die Trockenfäule des Holzes; höchst giftig. — b) *Kalomel (Quecksilberchlorür).* Strahlig krystallinische Massen, welche sich zu einem gelblich-weissen Pulver präpariren lassen. In Wasser, Weingeist und Aether fast ganz unlöslich; nicht giftig, dient als Medicament.

§ 2. Repetition.

440. Was ist Pottasche? 441. Wie wird sie gewonnen? 442. Welche Methoden sind irrationell und weshalb? 443. Welche Bedeutung haben die Kalisalze für die Ernährung der Vegetabilien? 444. Welches sind gegenwärtig noch die wichtigsten Productionsländer für rohe Pottasche und welche Namen führt dieselbe im Handel? 445. Was ist ausgeschlagene und ausgerührte Pottasche? 446. Was ist Rübenschlempe und auf welchem Fabricationswege gelangt man zu derselben? 447. Was versteht man unter Stassfurter Abraumsalzen? 448. Welche von diesen haben für die Kaliindustrie eine Wichtigkeit gewonnen? 449. Wie ist die Zusammensetzung des Feldspathes? 450. Wozu wird die Pottasche benutzt?

451. Wie stellt man Kalihydrat im Grossen dar? 452. Welcher chemische Process führt zu seiner Entstehung? 453. Weshalb vermag der Kalk, obgleich er eine schwächere Base ist als das Kali, doch dem kohlensauren Kali die Kohlensäure zu entziehen? 454. In welchen Formen kommt das Kalihydrat im Handel vor? 455. Welches sind die hervorragendsten Eigenschaften des Kalihydrates? 456. Wozu wird es benutzt? 457. Wie heisst die wässrige und wie die alkoholische Lösung des Kalihydrates?

458. Wie entsteht die Salpetersäure in der Natur? 459. Mit wel-

chen Basen verbunden kommt sie vor? 460. Welche Arten von Salpeter unterscheidet man? 461. Welches sind die Hauptfundorte für natürlichen Salpeter? 462. Wo findet sich insbesondere Natronsalpeter in grösseren Mengen? 463. Wie verarbeitet man den natürlichen und den Plantagensalpeter auf Kalisalpeter? 464. Was ist Conversionssalpeter und wie wird er gewonnen? 465. Welches sind die wichtigsten Eigenschaften und Anwendungen des Kalisalpeters? 466. Weshalb kann derselbe zu seinen Hauptverbindungen weder durch Natron noch durch Kalksalpeter ersetzt werden?

467. Was ist Soda? 468. Wodurch unterscheidet sich in ihrer chemischen Zusammensetzung die krystallisirte von der calcinirten Soda? 469. Wie stellt man Soda auf künstlichem Wege dar? 470. Welche Rohmaterialien führt eine Sodafabrication ein, welche Producte aus? 471. Welches der Rohmaterialien geht in die Rückstände über? 472. Welche chemischen Processe bilden die Phasen der Sodafabrication? 473. In welcher Phase tritt die Salzsäure auf? 474. In welcher Weise fängt man dieselbe auf? 475. Welches sind die Eigenschaften der rohen käuflichen Salzsäure? 476. Woher rührt die Färbung derselben? 477. Wieviel salzsaures Gas vermag das Wasser zu absorbiren? 478. Wie prüft man am einfachsten die Stärke (Concentration) der wässrigen Salzsäure? 479. Welches spec. Gew. besitzt die stärkste käufliche Salzsäure? 480. Was ist Glaubersalz? 481. Wie gewinnt man es? 482. Welches sind seine bemerkenswerthesten Eigenschaften? 483. Welches eigenthümliche Verhalten zeigt es beim Lösen? 484. Wieviel Wasser enthalten die Krystalle? 485. Wozu wird es benutzt?

486. Welches ist die Formel des doppelt-kohlensauren Natriums? 487. Wie stellt man dasselbe dar?

488. Was ist Wasserglas und wodurch unterscheidet sich dasselbe von gewöhnlichem Glase? 489. Welche Hauptarten von Wasserglas fabricirt man und woraus? 490. Welchen Eigenschaften verdankt es hauptsächlich seine verschiedenartigen Anwendungen?

491. Unter welchen verschiedenen Formen kommt das Kochsalz in der Natur vor? 492. Welches sind die hauptsächlichsten im Meerwasser gelösten Salze? 493. Wieviel Procent betragen diese im Ganzen in der Nordsee, im atlantischen Ocean, in der Ostsee, im todten Meere? 494. Den wievielten Theil dieser Salzmenge bildet in den genannten Fällen ungefähr das Kochsalz? 495. Welches sind die wichtigsten Salzbergwerke? 496. Wodurch zeichnet sich namentlich das Stassfurter Salzwerk aus? 497. Auf welche Weise sind die unterirdischen Salzlager entstanden? 498. Wie gewinnt man das Salz aus dem

Meerwasser und aus den Soolen? 499. Was ist Steppen- oder Wüstensalz und in welchen Gegenden findet es sich namentlich? 500. Worin besteht die Wichtigkeit des Kochsalzes für die Ernährung? 501. Durch welchen Process hat es für die Industrie seine gegenwärtige Bedeutung erlangt?

502. Wie ist die Zusammensetzung des Borax und des Bittersalzes?

503. Unter welchen verschiedenen Formen und Namen kommt der kohlensaure Kalk in der Natur vor? 504. Wie verhält sich der kohlensaure Kalk gegen reines und gegen kohlensaures Wasser? 505. Auf welche Weise sind Tropfstein, Kalktuff und Erbsenstein entstanden? 506. Welche Bedeutung hat der Kalk für die Ernährung der Pflanzen und Thiere?

507. Was ist Gyps und wie heissen die Mineralspecies, die er bildet? 508. Wie heisst insbesondere die klarste und durchsichtigste Sorte? 509. Welches von anderen Salzen abweichende Verhalten zeigt der Gyps beim Lösen? 510. Was ist gebrannter Gyps, wie wird er dargestellt und welcher Eigenschaft verdankt er seine Verwendung? 511. Wie verhält sich Gyps gegen die atmosphärischen Einflüsse verglichen mit dem Marmor? 512. Durch welche Mittel giebt man den Gypsfiguren grössere Haltbarkeit?

513. Was ist gebrannter Kalk? 514. Woraus wird er gewonnen und auf welche Weise? 515. Wie verhält er sich zu Wasser? 516. Mit welchen Namen bezeichnet man die verschiedenen Gemenge von Kalk und Wasser? 517. Was ist Mörtel? 518. Welche Eigenschaften machen diesen nutzbar? 519. Wie verändert er sich im Laufe der Zeit durch den Einfluss der Luft?

520. Welches Kalksalz ist besonders für die Ernährung der Pflanzen und damit auch indirect für die der Thiere von Wichtigkeit? 521. Wie stellt man Superphosphat dar und wodurch unterscheidet sich dasselbe von dem gewöhnlichen phosphorsauren Calcium?

522. In welcher Form und unter welchen Namen wird das schwefelsaure Barium benutzt?

523. Zu welcher Classe von Salzen gehört der Alaun und welches ist seine Formel? 524. Welche Form haben die Krystalle? 525. Wie verhalten sie sich an der Luft und wie beim Erhitzen? 526. Wie heisst der Rückstand, den der Alaun nach dem Erhitzen hinterlässt?

527. Welche sind die Hauptbestandtheile der verschiedenen Glassorten im Allgemeinen? 528. Wodurch unterscheidet sich das gewöhnliche Glas in seiner Zusammensetzung von dem Wasserglase?

529. Welches sind die hervorragendsten Eigenschaften des Glases, durch die es seine culturhistorische Bedeutung gewonnen hat? 530. Durch welche Eigenschaften unterscheidet sich insbesondere das Kali- von dem Natronglase? 531. Welches sind die hauptsächlichsten Glassorten? 532. Durch welche Materialien färbt man das Glas gelb, grün, roth, blau, violett, schwarz? 533. Wie erzeugt man trübe Gläser, insbesondere Milchglas und Opalglas? 534. Was sind Ueberfanggläser? 535. Welches sind die Rohmaterialien für die Glasfabrication und welches sind die einzelnen Phasen der letzteren? 536. Seit wann hat die Glasfabrication in Europa eine grössere Ausdehnung gewonnen?

537. Was ist Thon und welche Eigenschaften hat derselbe im reinsten Zustande? 538. Wie sind die Thonlager entstanden? 539. Wo sind gegenwärtig die wichtigsten Fundorte der Porcellanerde? 540. Welche Eigenschaft des Thones bedingt seine Benutzung? 541. Wie verhält er sich beim Glühen und in welcher Weise ändert er dadurch seine Eigenschaften? 562. Durch welche Beimengungen erlangt der Thon eine gewisse Schmelzbarkeit? 543. Durch welche Namen unterscheidet man die wichtigsten Thonwaaren? 544. In welche beiden Hauptabtheilungen lassen sich dieselben bringen? 545. Welche Rohmaterialien benutzt man zur Porcellanfabrication? 546. Aus welchen Hauptoperationen besteht letztere? 547. Wie kommt es, dass das Porcellan, welches im getrockneten und verglühten Zustande porös ist, nach stärkerem Brennen dicht wird? 548. Durch welche Eigenschaften muss sich die Glasurmasse von der eigentlichen Porcellanmasse unterscheiden? 549. Welchem chemischen Vorgange verdanken die Porcellanwaaren ihre Dauerhaftigkeit? 550. Welche Substanzen werden in der Porcellanmalerei benutzt und welche Farben durch sie erzeugt? 551. Was sind Lüsterfarben und wodurch unterscheiden sich diese von den gewöhnlichen Porcellanfarben? 552. Wie alt ist die Thonwaarenfabrication? 553. Seit wann datiren die ersten Anfänge der jetzigen Thonwaarenindustrie? 554. Seit wann die Fabrication des echten Porcellans?

555. Welches sind die Hauptbestandtheile des Ultramarins und aus welchen Rohmaterialien stellt man es dar? 556. Wodurch unterscheidet sich das Cobaltultramarin von dem gewöhnlichen Ultramarin in seiner Zusammensetzung?

557. Welche sind die wichtigsten Chromsäuresalze und ihre Zusammensetzung? 558. Auf welchen Eigenschaften beruht ihre verschiedenartige Verwendung? 559. Inwiefern bildet das chromsaure Kalium die Grundlage der Heliographie? 560. Aus welchem Material stellt man Eisenvitriol, Zinkvitriol und Kupfervitriol her? 561. Welche

beiden dieser Salze haben einen gleichen und welches einen abweichenden Wassergehalt? 562. Wozu benutzt man diese drei Salze? 563. Wodurch unterscheidet sich das Zinkweiss als Anstrichfarbe von Bleiweiss?

564. Wie ist das Schweinfurter Grün zusammengesetzt?

565. Welches sind die in der Farbenindustrie wichtigsten Cobaltsalze?

566. Nach welchen drei verschiedenen Methoden stellt man Bleiweiss dar?

567. Was ist Höllenstein, Aetzsublimat und Kalomel?

Zweiter Abschnitt.

Partielle Oxydationen, Chlorirungen etc. und Reductionen, Spaltungen und Umsetzungen im Radical.

Die in diesem Abschnitte zu besprechenden Reactionen werden zeigen, dass sich im Allgemeinen niedere Oxyde (Sulphide, Chloride) in höhere und umgekehrt höhere in niedere verwandeln lassen. (Partielle Oxydation und Reduction.)

Niedere Oxyde können daher als Reductionsmittel, höhere als Oxydationsmittel dienen.

ERSTES CAPITEL.

Oxydationsmittel.

Einleitung.

Manche Oxyde reduciren sich schon durch blosses Erhitzen (vgl. S. 25), doch geben nur einige ihren Sauerstoff hierbei vollständig ab, andere verlieren denselben nur theilweise. Noch andere endlich zersetzen sich beim Erhitzen gar nicht. Wenn solche aber mit oxydirbaren Körpern in geeigneter Weise in Berührung gebracht werden, so gelingt es häufig, sie partiell zu reduciren. Sie verhalten sich dann den oxydirbaren Körpern gegenüber als Oxydationsmittel (indirecte Oxydation).

§ 1. Schwefelsäure als Oxydationsmittel.

a) Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Kohle und Kupfer.

73. Versuch: a. Concentrirte Schwefelsäure wird in einem Kolben mit gröblich gestossener Holzkohle gemischt, der Kolben mit einem Gasableitungs-

rohr versehen und erhitzt. — b. Conc. Schwefelsäure wird mit Kupferspähnen gemischt und ebenso behandelt.

Beobachtung: In beiden Fällen entwickelt sich beim Erwärmen schweflige Säure.

Ergebniss: Conc. Schwefelsäure wird in der Wärme durch Kohle und durch metallisches Kupfer zu schwefliger Säure reducirt. Der Sauerstoff, den sie abgiebt, dient zur Oxydation der Kohle resp. des Kupfers:

$$a)\ \begin{matrix}H_2SO_4\\H_2SO_4\end{matrix} + C = \begin{matrix}H_2SO_3\\H_2SO_3\end{matrix} + CO_2 = \begin{matrix}H_2O + SO_2\\H_2O + SO_2\end{matrix} + CO_2$$

$$b)\ \begin{matrix}H_2SO_4\\H_2SO_4\end{matrix} + Cu = CuSO_4 + SO_2 + \begin{matrix}H_2O\\H_2O.\end{matrix}$$

Die Zersetzung der Schwefelsäure selbst wird durch die Gleichung

$$H_2SO_4 = H_2SO_3 + O$$

ausgedrückt oder, da eine Verbindung H_2SO_3 nicht existirt (S. 129), sondern sogleich in schweflige Säure und Wasser zerfällt, durch

$$H_2SO_4 = H_2O + O + SO_2.$$

Daraus folgt, dass zwei Atome H mit dem Atom S in festerer Verbindung stehen als das dritte. Dies kann man durch die Formel $H_2O.O.SO_2$ ausdrücken. Nun aber zersetzt sich die Schwefelsäure bei Einwirkung auf Metalle auch in anderer Weise (vgl. S. 138):

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2,$$

und diese Zersetzung kann man durch die Formel $H_2.SO_4$ ausdrücken. Will man beide Zersetzungsweisen durch eine einzige Formel bildlich darstellen, so lässt sich die Schwefelsäure

$$H_2.O.O.SO_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}H_2.O\\SO_2.O\end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } H_2.O_2.SO_2$$

schreiben.

Erklärung: Formeln, die blos die atomistische Zusammensetzung einer Verbindung ausdrücken, heissen *empirische*, solche, die ausserdem noch ein Bild von der Zersetzbarkeit (in einer oder mehreren Formen) geben, heissen *rationelle* Formeln. Hiernach sind

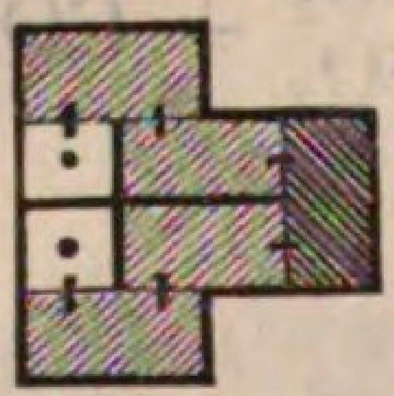
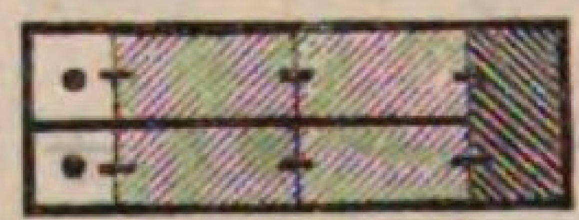
$$H_2.SO_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } H_2.O_2.SO_2$$

rationelle Formeln der Schwefelsäure.

In diesen Formeln unterscheidet man drei verschiedene Gruppen: 1. SO_2 oder das *Radical der Schwefelsäure*, d. h. eine Verbindung von 1 Atom S mit 2 Atom O, welche der Erfahrung zufolge inniger sein muss, als die mit dem dritten Atome O. — 2. O_2 oder den *extraradicalen*

Sauerstoff, d. i. der Sauerstoff, der ausserhalb des Radicals steht und zum Theil an andere oxydirbare Körper übertragen werden kann. — Endlich 3. H_2, d. i. der Wasserstoff, der unter Umständen glatt durch Metalle ersetzt werden kann. Er wird aus später zu erörternden Gründen *typischer Wasserstoff* genannt.

Man kann diese Zusammensetzung auch graphisch (mit Hülfe der auf S. 121 gegebenen Symbole zur Bezeichnung der Werthigkeit) ausdrücken.

 oder  oder

$$\begin{matrix} H{-}O{-}O \\ H{-}O{-}O \end{matrix} > S.$$

Diese graphischen Symbole schliessen die Hypothese ein, dass das Schwefelatom direct nur mit 2 Sauerstoffatomen verbunden ist und zwar je mit einer Affinität, dass dann jedes Sauerstoffatom mit seiner noch übrig bleibenden Affinität abermals mit je einem Sauerstoffatome und letztere endlich mit je einem Wasserstoffatome verbunden sind.

Da diese graphischen Formeln ein Bild von dem inneren Bau (der *Structur)* des Schwefelsäuremoleküls zu geben versuchen, so werden Formeln dieser Art auch *Structurformeln* genannt.

b. Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Metalle.

Auch die übrigen unedlen Metalle der Zinn- und Bleigruppe, *Zinn*, *Blei*, *Quecksilber*, *Wismuth*, welche von kalter und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, reduciren dieselbe beim Erhitzen zu schwefliger Säure. Selbst *Silber* wird lebhaft angegriffen und gelöst; *Gold* und *Platin* aber bleiben unverändert.

Hierauf gründet sich eine Methode zur Abscheidung kleiner Mengen Gold aus Silber *(Affinage des Silbers)*: die Legirung wird mit Schwefelsäure gekocht, das Gold bleibt als feines Pulver zurück und das Silber löst sich zu schwefelsaurem Silber, welches man durch Kupfer zersetzt.

Hauptergebniss: Die conc. Schwefelsäure kann als Oxydationsmittel wirken; sie reducirt sich dabei zu schwefliger Säure. In ihrem Molekül ist ein Radical SO_2'' enthalten, dessen Elementaratome unter sich einen festeren Zusammenhang haben als mit den übrigen des Moleküls.

Der oxydirenden Wirkung der heissen concentrirten Schwefelsäure unterliegen alle Metalle ausser Gold und Platin.

§ 2. Oxyde des Stickstoffs als Oxydationsmittel.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff direct nur unter Mitwirkung des elektrischen Funkens. Alle seine Oxyde (S. 87) geben ihren Sauerstoff theilweise oder ganz mit Leichtigkeit wieder ab.

a) Salpetersäure.

74. Versuch: Man erhitze in einer Retorte salpetersaures Blei und fange das entweichende Gas in der pneumatischen Wanne über Wasser, welches man durch Lackmus blau gefärbt hat in einem Kolben auf. Wenn letzterer ganz gefüllt ist, hebt man ihn verkehrt aus dem Wasser und taucht einen glimmenden Spahn hinein.

Beobachtung: Das Salz schmilzt bald und stösst reichliche Mengen eines braunrothen Gases aus, welches in der Flüssigkeit der Vorlage scheinbar verschwindet, während sich darüber ein farbloses durchsichtiges Gas ansammelt. Die Prüfung mit dem glimmenden Spahne ergiebt, dass das Gas Sauerstoff ist. Das durch Lackmus blau gefärbte Wasser ist, bald nachdem die Gasentwicklung begonnen hat, lebhaft roth geworden. Der Retortenrückstand besteht, nachdem die Gasentwicklung völlig aufgehört hat, aus einer gelblichweissen in Wasser unlöslichen Masse, die man leicht auf Kohle vermittelst des Löthrohres zu Blei reduciren kann.

Ergebniss: Salpetersaures Blei zersetzt sich beim Erhitzen in Bleioxyd und freie Säure:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + N_2O_5;$$

letztere aber zerfällt sogleich in Sauerstoff und rothe Dämpfe, welche nothwendig sauerstoffärmer sein müssen als die Salpetersäure. Man kann nachweisen, dass der freigewordene Sauerstoff $^1/_5$ des in der Salpetersäure überhaupt vorhandenen ist, woraus folgt, dass die wasserfreie Salpetersäure durch Hitze nach der Formel

$$N_2O_5 = N_2O_4 + O = 2NO_2 + O$$

zerfällt. Das Salpetersäureanhydrid zerfällt also beim Erhitzen in 2 Mol. Untersalpetersäure und 1 Atom Sauerstoff. Die rationelle Formel lässt sich daher

$$NO_2.NO_2.O \text{ oder } (NO_2)_2.O \text{ oder } (NO_2).O.(NO_2)$$

schreiben. Das *Radical der Salpetersäure* ist also $= NO_2$ und die Structurformel

$$O_2N—O—NO_2 \text{ oder } {}^{O}_{O}\!\!>\!N—O—N\!<\!{}^{O}_{O}$$

Das *Salpetersäureanhydrid* kann zwar im freien Zustande existiren und bildet grosse farblose Krystalle, welche bei 30⁰ schmelzen und schon bei 45⁰ sieden; allein es ist sehr unbeständig, zersetzt sich beim

Aufbewahren freiwillig und bildet beim Zusammentreffen mit Wasser sogleich unter starker Erhitzung *Salpetersäurehydrat:*

$$(NO_2)O(NO_2) + HOH = HO(NO_2) + HO(NO_2) = 2HNO_3.$$

Die Hydratbildung ist also keine Addition, sondern eine Wechselzersetzung und lässt sich durch folgende Structurgleichung ausdrücken:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>N-O-N<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>N-OH + HO-N<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

Die *ganz concentrirte wässrige Salpetersäure* ist Salpetersäurehydrat gemischt mit mehr oder weniger Wasser. Sie lässt sich vorsichtig destilliren. Beim Ueberhitzen zerfallen aber ihre Dämpfe in Wasser, Untersalpetersäure und Sauerstoff:

$$2HNO_3 = H_2O + 2NO_2 + O.$$

Diese leichte Zersetzbarkeit macht auch die wässrige Säure zu einem kräftigen Oxydationsmittel:



Fig. 40. Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer.



Fig. 41. Umwandlung von NO in NO_2.

75. Versuch: In eine Gasentwicklungsflasche (vgl. Fig. 40) bringt man Kupferspähne und nicht zu concentrirte wässrige Salpetersäure und fängt die abgehenden Gase mittels der pneumatischen Wanne in einem umgekehrten Cylinder auf.

Beobachtung: Die Gasentwicklungsflasche füllt sich bald mit rothen Dämpfen und im Cylinder sammelt sich ein farbloses Gas an. Hebt man das Gasableitungsrohr aus der pneumatischen Wanne heraus und leitet es in einen trockenen leeren Kolben, so füllt sich dieser nicht mit einem farblosen Gase, sondern mit rothen Dämpfen.

76. Versuch: Man bedeckt den vollständig gefüllten Cylinder unter Wasser mit einer Glasplatte, hebt ihn heraus, bereitet sich einen langen Streifen feuchtes

Lackmuspapier, zieht die Platte rasch weg und taucht das Lackmuspapier schnell und sicher bis auf den Boden.

Beobachtung: Sogleich beim Abziehen der Glasplatte entwickeln sich im oberen Theile des Cylinders reichliche Mengen rother Dämpfe, und diese Umwandlung des farblosen Gases schreitet rasch von oben nach unten fort, bis nach kurzer Zeit der ganze Cylinder mit rothen Dämpfen gefüllt ist. Der Lackmusstreifen röthet sich während der Zeit in demselben Maasse, in welchem die Umwandlung der Dämpfe vor sich geht von oben nach unten.

Ergebniss: Dieser Versuch zeigt: 1. Dass bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Kupfer kein Wasserstoff entwickelt wird, 2. dass das dabei auftretende Gas farblos und keine Säure ist, 3. dass sich dasselbe durch blosse Berührung mit der Luft in rothe Dämpfe, welche von Wasser absorbirt werden, verwandelt.

Das farblose Gas ist *Stickoxyd*, welches sich mit dem Sauerstoff der Luft direct zu Untersalpetersäure verbindet. Die Einwirkung des Kupfers auf wässrige Salpetersäure erfolgt also nach der Gleichung:

$$8HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

In welcher Weise werden hierbei die 8 Salpetersäuremoleküle zersetzt? Löse diese Gleichung in Structurformeln auf und deute an, wie hierbei die Moleküle zerfallen.

Auch andere Metalle werden von der Salpetersäure angegriffen, d. h. in Salpetersäuresalze verwandelt, wobei ähnliche Zersetzungen mehrerer Säuremoleküle eintreten. Dabei finden aber folgende Unterschiede statt. *Zinn* und *Silber* reduciren die Salpetersäure, wenn sie nicht allzu concentrirt ist, nur bis NO_2 resp. N_2O_3. Andere dagegen, wie *Zink*, bringen eine noch weitergehende Zersetzung hervor, als das Kupfer, indem das dabei in Freiheit gesetzte Gas N_2O d. h. Stickoxydul ist. Gleichzeitig bildet sich aber in allen Fällen Stickoxydgas, so dass die Reaction nicht so rein verläuft, wie beim Kupfer, sondern überhaupt ein Gemenge der Oxydationsstufen N_2O, NO, N_2O_3 und NO_2 auftritt. Durch die Gegenwart der Untersalpetersäure und der salpetrigen Säure erscheinen die Dämpfe aber auch in diesem Falle immer roth gefärbt, so dass als allgemeine Erscheinung bei der Auflösung von Metallen in Salpetersäure die Entwicklung von rothen Dämpfen zu betrachten ist.

Wodurch unterscheidet sich der Angriff der wässrigen Salpetersäure auf Metalle von dem der verdünnten Schwefelsäure, und welche Aehnlichkeit besitzt er mit dem Angriffe der heissen concentrirten Schwefelsäure?

Diese Versuche zeigen in ihrer Gesammtheit, dass die Salpetersäure ein sehr kräftiges Oxydationsmittel ist, welches im Stand ist,

selbst edle Metalle wie Silber zu lösen. Nur *Gold* und *Platin* werden von dieser Säure nicht angegriffen. Wenn sie aber mit Silber legirt sind, so werden unter gewissen Umständen auch sie gelöst. Aus einer Legirung von Platin und Silber löst Salpetersäure immer und mitunter in ziemlich beträchtlicher Menge auch Platin mit auf.

Legirungen von Gold und Silber werden vollständig gelöst, wenn der Goldgehalt sehr gering ist. Beträgt aber der Goldgehalt mehr als die Hälfte des Silbers, so wird letzteres nicht vollständig aus der Legirung ausgezogen. Um daher Gold von Silber durch Salpetersäure zu scheiden, muss man, falls man eine zu silberarme Legirung hat, diese mit soviel Silber zusammenschmelzen, dass obiges Verhältniss herauskommt. Früher glaubte man, dass der Silbergehalt das Dreifache des Goldgehaltes betragen, oder, was dasselbe ist, dass der Goldgehalt nur der 4. Theil der Legirung sein müsse. Daher wurde diese Methode die *Quartation* oder die *Scheidung durch die Quart* genannt. Sie war die einzige, die ehemals Anwendung fand. Die Salpetersäure erhielt davon den Namen *Scheidewasser*. In neuerer Zeit wird goldhaltiges Silber affinirt (vgl. S. 186).

Königswasser ist eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, welche freies Chlor entwickelt, nach der Gleichung

$$H{-}O{-}ONO + 3HCl = NO{-}Cl_2 + 2HOH + Cl.$$

Die hierbei auftretende Verbindung $NOCl_2$ lässt sich als Untersalpetersäure betrachten, in welcher an Stelle des einen Atom O zwei Atome Cl stehen: $NOCl_2$. Sie wird *Chloruntersalpetersäure* genannt. In der Wärme zersetzt sie sich leicht und zerfällt in NO und 2Cl, worauf die stark lösende Wirkung des Säuregemisches beruht. Man kann dasselbe als eine fortwährend fliessende Quelle von freiem Chlor betrachten. Trifft dieses auf Metalle, so verbindet es sich im Entstehungszustande damit. Durch Einwirkung von Gold auf Königswasser entsteht also Chlorgold, Stickoxyd und Wasser.

$$HNO_3 + 3HCl + Au = AuCl_3 + NO + 2H_2O.$$

Findet die Reaction an freier Luft statt, so verbindet sich das Stickoxyd sogleich wieder mit O zu Untersalpetersäure unter Bildung von rothen Dämpfen.

Auch *gebundene Salpetersäure* kann oxydirend wirken. Erhitzt man Salpeter, so schmilzt er und entwickelt bei höherer Temperatur zahlreiche feine Bläschen Sauerstoff. Lebhafter wird die Zersetzung, wenn ein oxydirbarer Körper mit dem schmelzenden Salpeter in Berührung kommt.

77. Versuch: Ein kleines Kölbchen wird theilweise mit Salpeterkrystallen gefüllt und diese über einer Lampe geschmolzen und weiter erhitzt. Dann wirft man kleine Stücke Kohle und Schwefel hinein.

Beobachtung: Sobald letztere das geschmolzene Salz berühren, entzünden sie sich lebhaft. Die Kohle kommt ins Glühen und hüpft unter einem zischenden Geräusch in der Flasche umher. Der Schwefel verbrennt mit blendendem Glanze. Hierbei bildet sich Kohlensäure und schweflige Säure, welche theils entweichen, theils in der Salzmasse gebunden bleiben. Letztere, in Wasser gelöst, reagirt alkalisch.

Ergebniss: Der Salpeter entlässt in höherer Temperatur bei Berührung mit Kohle und Schwefel Sauerstoff und reducirt sich theilweise zu salpetrigsaurem Kalium, theilweise zu Kali, wobei die Salpetersäure in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt. Das Kali wird zum Theil durch die entstandene Kohlensäure und schweflige Säure gesättigt. Mischt man den Salpeter, ehe man ihn schmilzt mit Kohlen- oder Schwefelpulver, oder mit beiden zugleich innig *(Schiesspulver)*, so bedarf es nur einer geringen Erhitzung, um das ganze Gemenge zum Explodiren zu bringen.

Hierbei können verschiedene Producte auftreten und es hängt von den Mischungsverhältnissen und den äussern Umständen der Explosion ab, wie die Zersetzung verläuft. In der Regel oxydirt sich immer ein grösserer Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure. Der Salpeter zerfällt dabei in Kalium, Stickstoff und Sauerstoff und das Metall verbindet sich mit dem Schwefel.

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 2N + 3CO_2.$$

Die Explosion ist aber niemals so rein wie diese Formel angiebt, sondern es treten mannigfache andere Producte dabei auf: schwefelsaures, kohlensaures und unterschwefligsaures Kalium. Schwefelkalium, Kalihydrat, Schwefelcyankalium, Salpeter, Kohle, freie Kohlensäure, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff (aus der Kohle stammend), Schwefelwasserstoff und Sauerstoff.

Die Schnelligkeit der Explosion hängt ausser von dem richtigen Mischungsverhältnisse auch von dem physikalischen Zustande der Mischung ab. Welchen Einfluss übt hierbei die Körnung? (Jagdpulver, Sprengpulver, prismatisches Pulver).

Man kann auch mancherlei andere explosive Gemenge aus Salpeter und einer oder mehreren brennbaren Substanzen herstellen:

BEAUMÉ's *Schnellfluss:* 3 Salpeter, 1 Schwefel, 1 Sägespähne.

Knallpulver: 3 Salpeter, 1 kohlens. Kalium, 1 Schwefel.

Indianisches Weissfeuer: 48 Salpeter, $13^1/_4$ Schwefel, $14^1/_4$ Schwefelantimon.

Feuerlöschdosen: Schiesspulverartige, ungekörnte Mischungen aus Schwefel, Salpeter und Kohle.

Hauptergebniss: Die Salpetersäure kann nicht nur im freien Zustande (als Hydrat oder Anhydrid), sondern auch an Basen gebunden als Oxydationsmittel wirken; sie reducirt sich hierbei je nach Umständen zu NO_2, N_2O_3, NO,

N_2O oder N. In ihrem Molekül ist ein Radical NO_2 enthalten, dessen Elementaratome unter sich einen festeren Zusammenhang besitzen als mit den übrigen; doch zersetzt sich auch dieses bei stärkeren Angriffen noch weiter und zerfällt unter Umständen ganz.

Der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure unterliegen alle Metalle ausser Gold und Platin.

b) Untersalpetersäure und salpetrige Säure.

Die rothen Dämpfe, welche sich bei Erhitzung des salpetersauren Bleies (Versuch 74) und bei Zersetzung der wasserhaltigen Salpetersäure in hoher Temperatur entwickeln, sind

Untersalpetersäure NO_2; dieselbe lässt sich durch Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichten oder durch unzersetzte wässrige Salpetersäure absorbiren, aus der sie beim Erwärmen wiederum entweicht.

78. Versuch: a. Die aus der Retorte des Versuchs 74 sich entwickelnden Dämpfe werden durch eine weite U-förmige Röhre geleitet, welche von einer Kältemischung umgeben ist. — b. Rothe rauchende Salpetersäure wird in einem Probirglase gelind erwärmt und ein Stängelchen Kohle, welches man am Ende erhitzt hat, zuerst in die sich entwickelnden Dämpfe und dann in die Flüssigkeit selbst getaucht.

Beobachtung: a. Die rothen Dämpfe concentriren sich zu einer gelblichen Flüssigkeit und Sauerstoff entweicht frei aus dem Ende des U-Rohres. — b. Sobald die glimmende Kohle in die Dampfatmosphäre kommt, fängt sie lebhafter an zu glühen und verlischt auch in Berührung mit der Flüssigkeit nicht.

Ergebniss: Die Untersalpetersäure (welche bei — 13^0 schon zu farblosen Krystallen erstarrt, aber schon bei + 22^0 siedet) besitzt ein energisches Oxydationsvermögen, d. h. sie wird von brennbaren Körpern leicht reducirt. Rothe rauchende Salpetersäure ist ein Gemisch von Salpetersäurehydrat und Untersalpetersäure. Der Name Untersalpetersäure ist unpassend, da ihr die Eigenschaft mit Basen Salze zu bilden, gänzlich mangelt. Sie zersetzt sich mit denselben:

$$2NO_2 + 2KHO = KNO_3 + KNO_2 + H_2O$$

d. h. es entstehen zwei Salze daraus: salpetersaures Kalium, KNO_3 und salpetrigsaures Kalium, KNO_2. Auch mit Wasser setzt sich die Untersalpetersäure nach der Gleichung

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

in Salpetersäure- und Salpetrigsäurehydrat um, doch zerfällt letzteres bei gewöhnlicher Temperatur leicht weiter. Denn

Salpetrige Säure, N_2O_3, im freien Zustande ein tief gelbrothes Gas, bei —15^0 zu einer blauen Flüssigkeit condensirbar, ist nur in

Verbindung mit Basen beständig und bildet eine Reihe wohl charakterisirter Salze von der Formel $M'NO_2$ oder $M''(NO_2)_2$. Mit eiskaltem Wasser bildet sie ein Hydrat:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2,$$

welches sich aber bei Temperaturen über 0^0 sogleich in Wasser, Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt:

$$3HNO_2 = H_2O + HNO_3 + 2NO.$$

Wenn letzteres mit Luft in Berührung kommt, regenerirt es sich durch Sauerstoffaufnahme sofort zu Untersalpetersäure, welche in Berührung mit Wasser wieder, wie oben angegeben, zerfällt u. s. w. Daher verwandelt sich Stickoxyd bei Gegenwart von Luft und Wasser zuletzt vollständig in Salpetersäure:

$$\begin{aligned} 3NO + 3O &= 3NO_2 \\ 3NO_2 + H_2O &= 2HNO_3 + NO \\ NO + O &= NO_2. \end{aligned}$$

3NO geben also sogleich $2HNO_3$; das übrig bleibende NO absorbirt Sauerstoff aus der Luft, giebt darauf sofort mit Wasser $^2/_3$ HNO und $^1/_3$ NO, welches von Neuem Sauerstoff absorbirt u. s. f.

Dieses Verhalten wird durch folgenden Versuch zur Anschauung gebracht:

79. Versuch: Man fülle in der pneumatischen Wanne eine Glocke mit reinem Stickoxydgas und lasse in angemessenen Pausen kleine Mengen von Sauerstoff unter die Glocke treten.

Beobachtung: Eine jede Blase Sauerstoff bringt sogleich eine rothe Färbung des Gases hervor. Diese nimmt rasch an Intensität ab, der Gasinhalt wird wieder farblos, und zugleich steigt das Wasser in der Glocke auf. Durch Zutritt von neuem Sauerstoff wiederholt sich dies, bis alles Gas verschwunden ist. Das Wasser reagirt nachher stark sauer.

Ergebniss: Stickoxyd und Sauerstoff mit einander gemengt bringen einander bei Gegenwart von Wasser scheinbar zum Verschwinden. Doch rührt dies nur daher, dass sich beide schliesslich in eine in Wasser leicht lösliche Substanz (Salpetersäure) verwandeln. Das Stickoxyd spielt hier die Rolle eines Vermittlers: Es verbindet sich zuerst mit atmosphärischem Sauerstoff, giebt denselben aber leicht unter Entstehung einer höheren Verbindung wieder her. Sonach besitzen wir in diesem Gase ein Mittel, den atmosphärischen Sauerstoff auf eine sehr leichte Weise zu fixiren und, da die Salpetersäure ihn ebenso leicht wieder hergiebt, auf beliebige andere Körper zu übertragen.

Diese Reaction kann benutzt werden, um *schweflige Säure*, die sich von selbst an der Luft nur äusserst langsam höher oxydirt rasch in *Schwefelsäure* umzuwandeln.

80. Versuch: Einen grossen innerlich trockenen Glasballon (C) in Fig. 42 füllt man zuerst mit trockener schwefliger Säure, welche man entweder durch Verbrennen von Schwefel in Sauerstoff (a) oder durch Einwirkung von concentrirter heisser Schwefelsäure auf Kupferspähne (Versuch 73) bereitet. Dann lässt man aus einer Gasentwicklungsflasche (B), welche mit Kupferspähnen und Salpetersäure beschickt ist, Stickoxydgas hinzutreten; ferner leitet man aus einem Gasometer (D) Sauerstoff ein und endlich lässt man durch Erhitzen einer mit Wasser gefüllten Retorte Wasserdampf in das Innere des Ballons treten.

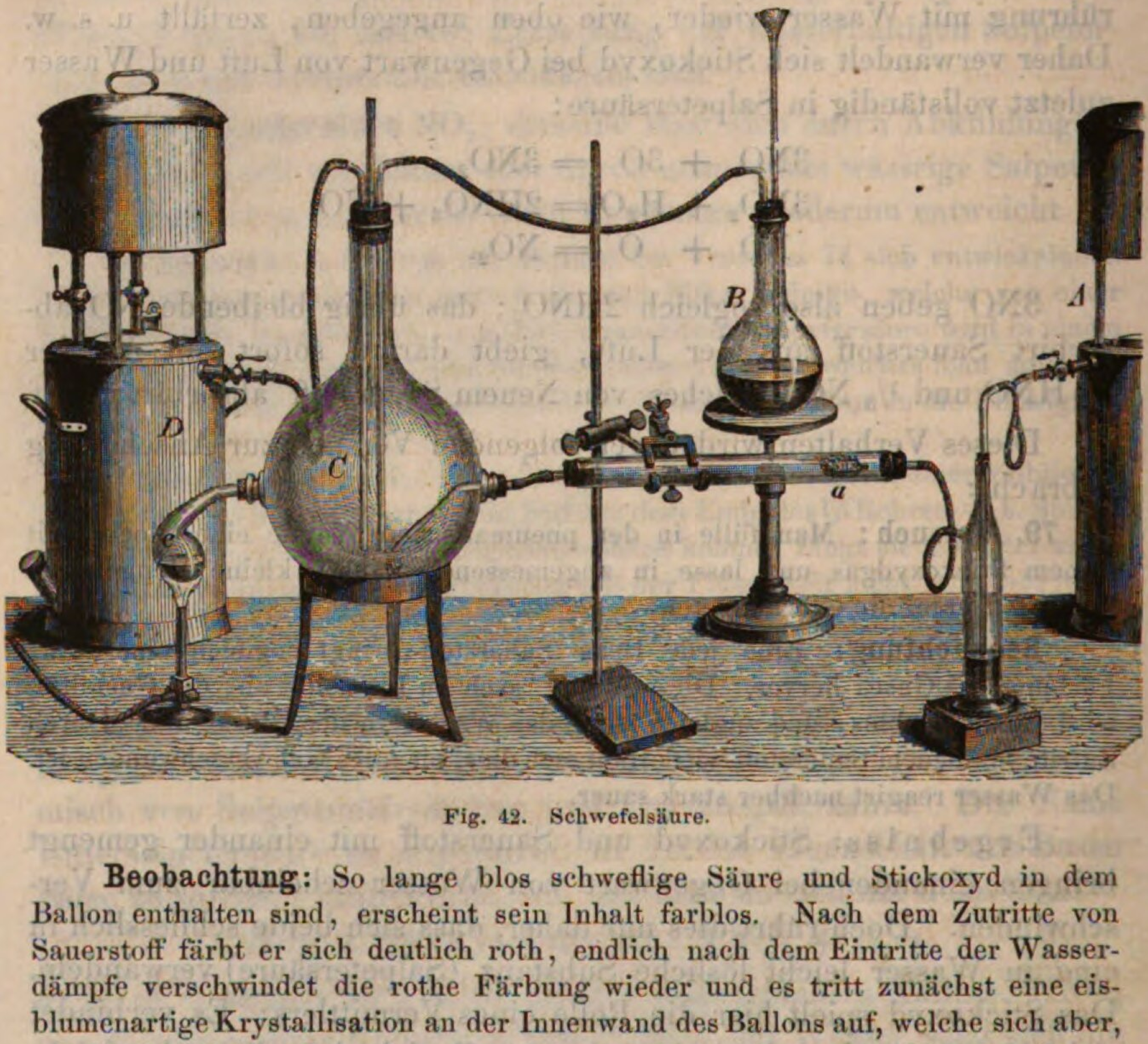


Fig. 42. Schwefelsäure.

Beobachtung: So lange blos schweflige Säure und Stickoxyd in dem Ballon enthalten sind, erscheint sein Inhalt farblos. Nach dem Zutritte von Sauerstoff färbt er sich deutlich roth, endlich nach dem Eintritte der Wasserdämpfe verschwindet die rothe Färbung wieder und es tritt zunächst eine eisblumenartige Krystallisation an der Innenwand des Ballons auf, welche sich aber, sobald reichlichere Dampfmengen eintreten, löst und zu einer Flüssigkeit condensirt. Diese Erscheinungen wiederholen sich, wenn man neue Mengen von schwefliger Säure und Sauerstoff einströmen lässt.

Ergebniss: Schweflige Säure und Stickoxyd reagiren nicht auf einander; ebensowenig schweflige Säure und trockene Untersalpetersäure. Wasser aber bewirkt die Entstehung von Salpetersäure und diese verwandelt SO_2 in SO_3, welche mit Untersalpetersäure eine

krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $SO_3(NO_2)_2$ giebt. Doch zersetzen sich diese Krystalle mit überschüssigem Wasser sehr bald nach der Gleichung:

$$SO_3(NO_2)_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO_2.$$

Hierdurch wird die Untersalpetersäure wieder frei, neue Mengen von Salpetersäure können entstehen, diese auf neue Mengen von schwefliger Säure oxydirend wirken u. s. f. Das Stickoxyd, welches man ursprünglich in den Ballon eingeführt hat, spielt also hier die Rolle eines Sauerstoffübertragers und macht es möglich, das schwefligsaure Gas in Schwefelsäurehydrat zu verwandeln.

Bleikammerprocess: Nach diesem Verfahren wird die *englische Schwefelsäure* im Grossen fabricirt. Schweflige Säure wird entweder durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von natürlich vorkommenden Schwefelmetallen, Kiesen, Pyriten (vgl. S. 106) dargestellt. Diese leitet man durch ein System von Bleikammern und lässt zu gleicher Zeit Wasserdampf und Luft mit eintreten. In der ersten Kammer mischen sich diese Gase, in der zweiten tritt durch einen Tropfapparat fortwährend Salpetersäure in kleinen Mengen ein und verbreitet sich über die grosse Oberfläche eines passend construirten Gefässes in dünner Schicht. In der dritten Kammer, welche die grösste ist, verweilen die Gase am längsten und haben Zeit gehörig auf einander zu reagiren. Hier findet daher auch der Hauptprocess statt. Unter fortwährendem Einströmen von Wasserdampf schlagen sich immer zunehmende Quantitäten wässriger verdünnter Schwefelsäure *(Kammersäure)* nieder. In der 4. und 5. Kammer endlich vollendet sich die Reaction. Die Kammersäure wird zuerst in Bleipfannen, zuletzt in Platinkesseln concentrirt bis zu einem specifischen Gewichte von 1,820(66°B). Sie ist nicht das reine Hydrat SH_2O_4, sondern enthält etwas mehr Wasser, entsprechend ungefähr einem halben Molekül. Ihre Formel würde also $H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$ sein.

Hauptergebniss: Untersalpetersäure und salpetrige Säure können als Oxydationsmittel dienen. Beide reduciren sich dabei in der Regel zu Stickoxyd. Beide gehen in Berührung mit Wasser leicht in Salpetersäure über, und da Stickoxyd sich direct mit freiem Sauerstoff verbindet, so geben alle drei in Berührung mit Wasser und Luft zuletzt Salpetersäure, welche wiederum einen Theil ihres Sauerstoffs an oxydirbare Körper übertragen kann.

c. Stickoxyd und Stickoxydul.

Stickoxyd, NO, farbloses, in Wasser wenig lösliches Gas, entsteht bei Einwirkung wässriger Salpetersäure auf gewisse Metalle (s. o.), absorbirt den Sauerstoff der Luft unter Wärmeentwicklung und Entstehung von Untersalpetersäure; irrespirabel; vermag durch Sauer

stoffabgabe leicht brennbare Körper (Phosphor, Kohle, Schwefelkohlenstoff) zu oxydiren.

81. **Versuch:** Man füllt einen Cylinder mit Stickoxyd, giesst etwas Schwefelkohlenstoff hinein, schwenkt um und entzündet das Gemenge mit einem brennenden Spahn.

Beobachtung: Das aus Stickoxyd und Schwefelkohlenstoff bestehende Gasgemisch brennt mit einer äusserst intensiven Flamme rasch ab.

Stickoxydul, N_2O, farbloses, geruchloses, schwach süsslich schmeckendes Gas, in Wasser etwas löslich; vermag die Athmung zu unterhalten, verursacht jedoch in reinem Zustande längere Zeit eingeathmet leicht üble Zufälle, während es mit Luft gemengt eine Art Rausch erzeugt (Lustgas). Darstellung aus salpetersaurem Ammonium $(H_4N)NO_3$, welches dabei in Stickoxydul und Wasser zerfällt:

$$H_4N_2O = N_2O_3 + 2H_2O.$$

82. **Versuch:** Man bringt Krystalle des genannteu Salzes in eine Retorte, verbindet dieselbe mit einer doppelt tubulirten Vorlage und letztere mit einem Gasableitungsrohr. Das entweichende Gas wird in der pneumatischen Wanne in einem Cylinder aufgefangen und in letzteren, nachdem er gefüllt ist, ein brennender Spahn getaucht.

Beobachtung: Das Salz schmilzt und entwickelt reichliche Mengen Gas. In der Vorlage condensirt sich Wasser; im Cylinder sammelt sich Stickoxydul, in welchem der Spahn mit erhöhter Lebhaftigkeit fortbrennt.

Hauptergebniss: Stickoxyd und Stickoxydul können in Berührung mit brennenden Körpern ihren Sauerstoff völlig abgeben und reduciren sich dabei zu Stickstoff.

§ 3. Oxyde des Chlors als Oxydationsmittel.

Alle Oxyde oder vielmehr Säuren des Chlors geben ihren Sauerstoff in der Regel sogleich ganz ab und zwar mit noch grösserer Leichtigkeit als die Oxyde und Säuren des Stickstoffs. Im freien Zustande zersetzen sie sich spontan, im gebundenen schon bei gelindem Erwärmen, namentlich bei Gegenwart brennbarer Körper.

Chlorsäure, Cl_2O_5 oder wasserhaltig (analog der der Salpetersäure) $HClO_3$.

83. **Versuch:** Man erwärmt trockenes chlorsaures Kalium vorsichtig in einer offenen Porzellanschale und bringt einen Holzspahn von Zeit zu Zeit mit dem geschmolzenen Salze in Berührung.

Beobachtung: Das Salz schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, aus der sich bald feine Gasblasen entwickeln. Die Berührung mit dem Holzspahne bringt letzteren sogleich zu lebhafter Entzündung. Die Gasentwicklung nimmt rasch zu und wird bald so stürmisch, dass die ganze Salzmasse hoch aufschäumt. Gegen

das Ende erglüht sie durch und durch und erstarrt schliesslich zu einer lockeren schaumigen Masse. Diese löst sich in Wasser und krystallisirt beim Eindampfen in Würfeln.

Ergebniss: Das entweichende Gas ist Sauerstoff und die zurückbleibende Salzmasse Chlorkalium. Das chlorsaure Kalium hat also durch Erhitzen seinen Sauerstoff vollständig abgegeben.

$$KClO_3 = KCl + O_3.$$

Dies ist die Reaction, nach welcher man bekanntlich den Sauerstoff bereitet.

84. Versuch: a. Man mische trockenes feingepulvertes chlorsaures Kali vorsichtig mit trockenem Schwefelpulver. Eine kleine Menge der Mischung legt man in Papier gewickelt auf einen Ambos und schlägt kräftig mit einem Hammer darauf; den Rest entzündet man in einer flachen Schaale mittels eines Fidibus oder eines glimmenden Spahnes. — b. Man verreibt in einer Reibeschale eine ganz geringe Menge Schwefel, so dass sie fest anhaftet, streut einige Körnchen chlorsaures Kali hinein und reibt mit dem Pistill kräftig darin herum. — c. Man reibt einerseits Schwefelantimon und anderseits chlorsaures Kali jedes für sich im Mörser zu einem Pulver, mischt beides vorsichtig ohne Reibung und entzündet mit dem glimmenden Spahne.

Beobachtung: a. Durch den Hammerschlag explodirt die Mischung mit Knall und der angezündete Rest brennt mit sprühender hellleuchtender Flamme rasch ab. — b. Beim Reiben mit dem Pistill entsteht eine Reihenfolge kleiner lebhafter aber ganz ungefährlicher Explosionen. — c. Das Schwefelantimongemenge brennt sehr rasch mit grosser Lichtentwicklung.

Ergebniss: Gemenge aus chlorsaurem Kali und einem brennbaren Körper entzünden sich schon bei niedriger Temperatur und verpuffen explosionsartig unter Reduction des chlorsauren Kalis zu Chlorkalium. Anwendung dieses Salzes in der Feuerwerkerei, namentlich zur Herstellung des sogenannten *Buntfeuers* oder der *bengalischen Flammen* (Gemenge aus chlorsaurem Kali, Schwefel und Kohle unter Zusatz Flammen färbender Salze).

Unterchlorige Säure, Cl_2O oder wasserhaltig $HClO$. Diese Säure entsteht leicht, wenn Chlor mit metallischen oder alkalischen Basen bei Gegenwart von Wasser zusammentritt.

85. Versuch: Man füllt einen Literkolben mit Chlor und bringt etwas in Wasser vertheiltes rothes Quecksilberoxyd hinein. Dann schliesst man den Kolben und schüttelt heftig.

Beobachtung: Die Farbe des Chlors verschwindet und das Quecksilberoxyd geht in eine braune Masse über, während das Wasser sauere bleichende Eigenschaften annimmt.

Ergebniss: Durch Einwirkung des Chlors auf das Quecksilberoxyd bildet sich also durch Substitution Quecksilberchlorid und der

freiwerdende Sauerstoff vereinigt sich mit einem andern Theile des Chlors zu unterchloriger Säure:

$$HgO + 4Cl = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Das Quecksilberchlorid, welches weiss und krystallinisch sein und zum Theil auch in Wasser gelöst bleiben würde, tritt bei diesen Versuchen nicht in freiem Zustande auf, sondern verbindet sich sogleich mit einem anderen Theile unzersetzten Quecksilberoxyds zu einer Doppelverbindung aus Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd: *Quecksilberoxychlorid* $HgCl_2,HgO$. Dies ist die braune unlösliche Masse, in welche sich das rothe Quecksilberoxyd durch die Einwirkung des Chlors verwandelt.

Das Unterchlorigsäureanhydrid, welches nach der obigen Gleichung durch die Einwirkung des Chlors auf Quecksilberoxyd entsteht, geht natürlich in Berührung mit Wasser sogleich in Hydrat über

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$

und bleibt im Wasser gelöst.

86. Versuch: Man giesse die wässrige Flüssigkeit von dem Quecksilberoxychlorid ab und mische einige Tropfen blaues Lackmus hinzu.

Beobachtung: Die Farbe verwandelt sich im ersten Momente in Roth, verschwindet aber dann sogleich.

Ergebniss: Die unterchlorige Säure verhält sich als schwache Säure, besitzt aber ausserdem die charakteristische Eigenthümlichkeit, Pflanzenfarben zu bleichen, indem sie leicht in freies Sauerstoffgas und freies Chlor zerfällt, welche beide die färbende Verbindung zerstören.

Auch andere Oxyde, z. B. Kali, Natron, Kalk, geben an freies Chlor ihren Sauerstoff ab und oxydiren dasselbe zu unterchloriger Säure. In diesen Fällen bildet sich aber nicht eine dem Quecksilberchlorid entsprechende Doppelverbindung, sondern nur das entsprechende alkalische Chlorid

$$4Cl + CaO = CaCl_2 + Cl_2O.$$

Da immer Kalk überschüssig ist, verbindet sich die unterchlorige Säure sogleich mit diesem zu unterchlorigsaurem Calcium

$$Cl_2O + CaO = CaCl_2O_2$$

Hiernach sind die Endproducte dieser Reaction Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium. Beide sind in der pulverigen eigenthümlich riechenden Masse, welche *Chlorkalk* genannt wird, mit einander gemengt.

87. Versuch: Man reibe Chlorkalk im Mörser zu einem feinen Brei, verdünne mit viel Wasser, lasse 24 Stunden stehen, giesse dann die klare Flüssigkeit ab und mache folgende Versuche damit: **a.** Einen Theil davon mische man in einem hohen Cylinder rasch mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. — **b.** Einen anderen Theil giesse man in einen Fusscylinder, tauche

einen bunten Kattunlappen hinein und lasse ruhig stehen. — **c.** Einen dritten Cylinder behandele man ebenso wie **b.**, giesse aber, sobald das Zeug untergetaucht ist, etwas Salzsäure in die Flüssigkeit und rühre tüchtig um. — **d.** Einen vierten Cylinder behandele man wieder so, leite aber einen Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit.

Beobachtung: **a.** Die Chlorkalklösung entwickelt mit Salzsäure oder Schwefelsäure gemischt Chlor, welches zum Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt, zum Theil in freiem Zustande als Gas auftritt und an seiner grünen Farbe, sowie an allen seinen sonstigen Eigenschaften erkannt werden kann. — **b.** Die Farben des Zeuges bleiben lange Zeit unverändert und verschwinden erst allmälig. — **c.** Sobald die Säuren mit der Lösung gemischt sind, tritt sofortige Bleichung des Zeuges ein. — **d.** Auch die Kohlensäure bewirkt, wenn auch nicht so rasch wie die Salzsäure, das Verschwinden der Farbe.

Ergebniss: Unterchlorigsaures Calcium besitzt an sich keine bleichenden Eigenschaften, nur wenn es durch Säuren zersetzt wird; hierzu reicht selbst Kohlensäure aus:

$$CaCl_2O_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HClO$$
$$CaCl_2O_2 + CO_2 = CaCO_5 + Cl_2O$$

Es ist also die freie unterchlorige Säure, welche, indem sie in Berührung mit organischen (oxydirbaren) Körpern kommt, ihren Sauerstoff abgiebt, diese zerstört und dadurch ihre Eigenschaften zum Verschwinden bringt. Auch das Chlor betheiligt sich an diesem Zerstörungsprocess, indem es durch Zersetzung von Wasser Sauerstoff freimacht:

$$Cl_2 + H_2O = 2ClH + O.$$

Das Endresultat der Einwirkung von unterchloriger Säure auf einen feuchten oxydirbaren Körper ist also: Zerstörung desselben durch freiwerdenden Sauerstoff und Bildung von Salzsäure.

Anmerkung: Diese Theorie über die bleichenden Wirkungen einer Chlorkalklösung war bis vor Kurzem ganz allgemein angenommen, doch haben in neuester Zeit einige Chemiker eine auf Versuche gestützte, davon abweichende Ansicht aufgestellt, welche im Wesentlichen darin besteht, dass in dem Chlorkalk kein unterchlorigsaures Calcium existirt, sondern eine ternäre Verbindung von der Formel $CaOCl_2$, welche durch einfache Addition von 2 Chloratomen zum Molekül des Kalkes entstanden ist und sich erst durch Einwirkung von Säuren in eigenthümlicher Weise unter Entstehung von unterchloriger Säure zersetzt.

Dem Chlorkalk ähnlich zusammengesetzt und auch ähnlich in ihren Wirkungen sind Flüssigkeiten, welche erhalten werden, wenn man Lösungen von kohlensaurem Kalium oder kohlensaurem Natrium mit Chlor sättigt. Dadurch erhält man ebenfalls Gemische von Chloriden unterchlorsauren Alkalien, welche beide klar in Wasser löslich sind und als Flüssigkeiten aufbewahrt werden können. Diese sind unter dem Namen Bleichflüssigkeiten oder Fleckwässer bekannt, auch wohl speciell als Eau de Javelle (aus kohlensaurem Natrium) und Eau de Labarraque (aus kohlensaurem Kalium).

Bleichprocesse: Das Chlor im freien Zustande und als unterchlorige Säure an Basen namentlich an Kalk (Chlorkalk) gebunden hat eine ausserordentlich grosse industrielle Bedeutung erlangt durch seine Anwendung zum Bleichen vegetabilischer Faserstoffe. In der Papierfabrication werden die durch Kochen mit Wasser und alkalischen Flüssigkeiten weichgemachten Lumpen durch freies Chlor in steinernen Kammern in wenig Stunden entfärbt. Eine Nachbleichung in den Lumpenzerkleinerungsapparaten (Holländern) wird erreicht durch Zusatz einer sehr verdünnten klaren Chlorkalklösung, welche man zuvor mit Schwefelsäure vermischt hat. In der eigentlichen Bleiche (Baumwollen- und Leinenbleiche), wendet man freies Chlor nicht an, sondern nur Chlorkalk. Die Zeuge werden nach dem Kochen und Auswaschen in die Chlorkalklösung, darauf in Wasser getaucht, welches man durch etwas Schwefelsäure angesäuert hat, endlich in fliessendem Wasser rein abgewaschen. Dies Verfahren wird wenn nöthig wiederholt, doch kocht man die Zeuge zwischen beiden Behandlungen mit Chlorkalkwasser mit verdünnter Kali- oder Natronlauge (Beuchen). Das Auswaschen muss in fliessendem Wasser geschehen, damit alle Schwefelsäure rein entfernt werde, weil sonst beim Trocknen der Zeuge diese wegen ihrer Nichtflüchtigkeit in der Faser zurückbleiben und nach der Entweichung des Wassers dieselbe zerstören würde.

Hauptergebniss: Die Chlorsäure und die unterchlorige Säure können als kräftige Oxydationsmittel wirken. Jene giebt schon durch Erwärmen, selbst an Basen gebunden, ihren Sauerstoff vollständig ab, welcher wie freier Sauerstoff auf brennbare Körper wirkt. Diese zersetzt im freien Zustande das Wasser und giebt Salzsäure nebst freiem Sauerstoff, welcher sich leicht auf oxydirbare Körper überträgt.

§ 4. Höhere Metalloxyde als Oxydationsmittel.

Unter den höheren namentlich sauren Metalloxyden finden sich einige, welche ihren Sauerstoff fast mit derselben Leichtigkeit theilweise abgeben, wie die Oxyde des Stickstoffs und Chlors. Die bemerkenswerthesten Verbindungen dieser Art sind Chromsäure, Mangansuperoxyd und Uebermangansäure.

Chromsäure, CrO_3, bildet blutrothe, nadelförmige Krystalle, welche in Wasser sehr leicht zu einer tiefrothen Flüssigkeit löslich sind.

88. Versuch: a. Man drehe aus langfaserigem Asbest einen Docht, welchen man in die Dille einer Spirituslampe steckt, spreitze die Enden kreisförmig aus, fülle absoluten Alkohol in die Lampe, zünde den Draht an, blase ihn bald aus und lege rasch einige Krystalle Chromsäure darauf (Fig. 43). — b. Einfacher: Man bringe etwas Asbest in eine Porcellanschale, befeuchte denselben mit absolutem Alkohol, erwärme die Schale gelind, entferne die Lampe und bedecke den Asbest mit Chromsäurekrystallen. — c. Man bringe in ein Kugelrohr (Fig. 44) trockene Krystalle von Chromsäure, verbinde dasselbe durch ein Chlorcalcium-

trockenrohr mit einer Flasche, welche concentrirte wässrige Ammoniakflüssigkeit enthält und erhitze letztere.

Beobachtung: a. und b. Die Krystalle färben sich rasch dunkelroth, braunroth, olivengrün, kommen dann ins Glühen und entzünden den Alkoholdampf, welcher mit Flamme fortbrennt. Inzwischen fährt die Chromsäure fort auf das Lebhafteste zu glühen. Bläst man jetzt die Flamme des Alkohols wieder aus, so hört das Glühen nicht auf, solange noch Alkoholdämpfe entweichen. Hierbei entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch. — c. Sobald das durch Chlorcalcium getrocknete Ammoniakgas die mit Chromsäurekrystallen gefüllte Kugel passirt, fängt letztere an, lebhaft zu glühen, und reichliche Wasserdämpfe treten aus, welche man in einem darübergehaltenen Gefässe condensiren kann. — Bei allen drei Versuchen hat sich nach Beendigung derselben die Chromsäure in ein amorphes grünes Pulver verwandelt (Chromoxyd).



Fig. 43.
Verbrennung von Alkohol durch Chromsäure.



Fig. 44.
Verbrennung von Ammoniak durch Chromsäure.

Ergebniss: Alkoholdämpfe und Ammoniakgas sind brennbar, d. h. sie vermögen Sauerstoff zu binden. Daher wird die Chromsäure zersetzt und giebt einen Theil ihres Sauerstoffs ab, welcher sich auf die brennbaren Körper überträgt. Die hierdurch entwickelte Wärme bringt die Chromsäure zum Glühen und die Reaction zur raschen Vollendung. Hierdurch erweist sich die Chromsäure als ein kräftiges Oxydationsmittel, welches leicht brennbare Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur entzünden kann.

Die Chromsäure vermag auch in wässriger Lösung brennbare Körper zu oxydiren.

89. Versuch: a. Man befeuchte mit einer Lösung von Chromsäure ein Stück Filtrirpapier. — b. Man versetze eine concentrirte Lösung von saurem chromsauren Kalium mit überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure, bringe die Mischung in einen Kolben, füge etwas Sägespähne oder Papierschnitzel hinzu,

verschliesse mit einem Gasableitungsrohre, welches man in Kalkwasser leitet, und erhitze. — **c.** Man mische in einem ebenso vorgerichteten Apparate die Lösung des chromsauren Salzes mit Schwefelsäure und Alkohol und erwärme.

Beobachtung: a. Das zuerst durch die Chromsäurelösung roth erscheinende Filtrirpapier wird bald lebhaft grün und zerfällt. — **b.** und **c.** In beiden Fällen entwickeln sich schon bei geringem Erwärmen reichliche Mengen eines Gases, welches, wie die Trübung des Kalkwassers zeigt, Kohlensäure enthält. Die Lösung erscheint nach kurzer Zeit schön grün.

Ergebniss: Die wässrige Chromsäurelösung wird schon bei gelinder Wärme reducirt, und organische kohlenstoffhaltige Körper erleiden durch sie eine vollkommene Oxydation. In allen Fällen entsteht Chromoxyd, welches sich, wenn überschüssige Säure vorhanden ist, zu einem grün gefärbten Chromoxydsalze (schwefelsaures Chromoxyd oder Chromchlorid) löst. Die Reduction erfolgt also nach der Gleichung:

$$2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3O.$$

Mangansuperoxyd, MnO_2, findet sich in der Natur als *Braunstein* oder *Pyrolusit*, im reinen Zustande krystallinisch, in der Regel stark mit Bergart vermischt.

90. Versuch: a. Man erhitze eine gewogene Menge reinen Pyrolusits zum starken Glühen, fange das entweichende Gas auf und wäge den Rückstand. — **b.** Man erhitze Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure und fange das sich dabei entwickelnde Gas auf.

Beobachtung: a. Das Gas ist Sauerstoff. Der Gewichtsverlust entspricht fast genau 12 p. c. — **b.** Das Gas ist ebenfalls Sauerstoff. Der Braunstein löst sich vollständig in der verdünnten Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche mit Kalilauge einen weissen an der Luft braun werdenden Niederschlag giebt.

Ergebniss: Der Gewichtsverlust beim Glühen entspricht der Gleichung $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$. Die resultirende Verbindung Mn_3O_4 ist *Manganoxyduloxyd*, MnO,Mn_2O_3. — Das Verhalten der Lösung gegen Kali beweist, dass der Braunstein beim Erhitzen mit Schwefelsäure bis zu Manganoxydul reducirt wird (vgl. S. 146).

91. Versuch: Man menge Braunstein mit trocknen Sägespähnen und erhitze stark.

Beobachtung: Die Holzspähne verglimmen unter Entwicklung von Kohlensäure.

Ergebniss: Braunstein übt beim Glühen mit brennbaren Körpern oxydirende Wirkungen aus, indem er einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt.

92. Versuch: Man mische Braunsteinpulver mit concentrirter Salzsäure, erhitze in einer Gasentwicklungsflasche und fange das entweichende Gas in einem hohen Cylinder auf.

Beobachtung: Der Braunstein löst sich in der Salzsäure zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit, welche mit Kalilauge einen weissen, an der Luft braun werdenden Niederschlag giebt; das entweichende Gas ist Chlor.

Ergebniss: Der Braunstein hat sich also zu Manganoxydul reducirt, welches mit einem Theile der Salzsäure nach der Gleichung $MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$ Manganchlorür und Wasser giebt. Der dabei frei werdende Sauerstoff wirkt in statu nascendi auf einen anderen Theil der Salzsäure und giebt nach der Gleichung $O + 2HCl = H_2O + Cl_2$ Chlor und Wasser. Die Reaction als Ganzes aufgefasst ist also folgende:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Auch Salzsäure in statu nascendi mit Braunstein zusammengebracht giebt Chlor:

$$MnO_2 + 2NaCl + 2H_2.SO_4 = Mn.SO_4 + Na_2.SO_4 + 2H_2O + 2Cl.$$

Beide Reactionen werden zur Darstellung von Chlor benutzt.

Uebermangansäure, Mn_2O_7, entsteht leicht, wenn man Braunstein (Mangansuperoxyd) mit einem oxydirenden Salze (salpetersaurem oder chlorsaurem Kalium) schmilzt. Die Schmelze löst sich mit grüner Farbe in kaltem Wasser. Sie enthält mangansaures Kalium K_2MnO_4. Durch Kochen wird die Lösung schön roth und zugleich scheidet sich ein bräunliches Pulver (Mangansuperoxydhydrat, MnH_2O_3) aus *(Mineralisches Chamaeleon)*. Die rothe Farbe kommt dem durch Einwirkung von heissem Wasser entstehenden übermangansauren Kalium $KMnO_4$ zu.

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O = H_2MnO_3 + 2KMnO_4 + 4KHO.$$

Die auf diese Weise erhaltene Lösung von übermangansaurem Kalium besitzt ein starkes Oxydationsvermögen.

93. Versuch: **a.** Eine neutrale Lösung von schwefligsauren Natrium wird mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium versetzt. — **b.** Die Lösung des schwefligsauren Natriums wird durch Schwefelsäure stark sauer gemacht und dann die rothe Lösung unter Umrühren im dünnen Strahle zugesetzt.

Beobachtung: **a.** Die rothe Farbe geht bald in Grün über. — **b.** Die tief rothe Farbe des Flüssigkeitsstrahles verschwindet sofort, so dass der Strahl wie abgeschnitten erscheint. Setzt man hinreichende Mengen des Uebermangansäuresalzes hinzu, so hört in einem gewissen Zeitpunkte die Entfärbung plötzlich auf, und die ganze Flüssigkeit erscheint hell amethystroth.

Ergebniss: In neutraler Lösung wird die Uebermangansäure, selbst wenn sie an eine Base gebunden ist, reducirt und überträgt einen Theil ihres Sauerstoffs an den oxydirbaren Körper, hier an das schwefligsaure Natrium, welches dadurch in schwefelsaures Natrium

verwandelt wird. Die Reduction geht aber nur bis zu Mangansäure. In saurer Lösung dagegen giebt die Uebermangansäure mehr Sauerstoff ab, indem sie sich zu Manganoxydul reducirt, welches mit der freien Säure verbunden eine farblose Lösung giebt.

Die Uebermangansäure äussert ihre oxydirende Wirkung auf sehr viele und verschiedenartige Körper: frisch geglühte Kohle, Phosphorwasserstoff, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Quecksilberoxydul, ferner auf organische Körper, z. B. Zucker, Gummi, Holzfaser (Baumwolle oder Papier), Oxalsäure etc. Bei dieser Oxydation giebt sie (in saurer Lösung) stets soviel Sauerstoff ab, dass sie zu Manganoxydul wird.

Hauptergebniss: Chromsäure, Mangansuperoxyd und Uebermangansäure können als Oxydationsmittel dienen. Die erste reducirt sich dabei zu Chromoxyd, das zweite, je nach Umständen, zu Mangansäure, Mangansuperoxydhydrat oder Manganoxydul, die dritte zu Mangansuperoxydhydrat oder Manganoxydul.

Gesammtergebniss: Zahlreiche höhere Oxyde basischer, saurer oder indifferenter Natur geben in einzelnen Fällen schon durch blosses Erhitzen, allgemein aber in Berührung mit oxydirbaren Körpern einen mehr oder weniger beträchtlichen Theil ihres Sauerstoffs ab, indem sie sich dabei zu bestimmten niederen Oxyden, in einzelnen Fällen sogar bis zu den Elementen herab, reduciren. Diese Thatsache beweist, dass in den höheren Oxyden einzelne Sauerstoffatome mit dem Elemente inniger (zu zusammengesetzten Radicalen) verbunden sind als andere.

§ 5. Repetition.

568. Was versteht man unter Reductionsmitteln und Oxydationsmitteln? 569. In welcher Form und unter welchen Umständen kann die Schwefelsäure als Oxydationsmittel dienen? 570. In welcher Weise zersetzt sie sich hierbei, wieviel Sauerstoff giebt sie ab und was entsteht aus ihr? 571. Wieviel Moleküle Schwefelsäure braucht man zur Oxydation von 1 Molekül Kohlenstoff und was wird aus letzterem? 572. Wieviel Moleküle Schwefelsäure würde man zur Oxydation von 1 Molekül Kupfer brauchen, wenn dieses dabei blos in Kupferoxyd umgewandelt würde? 573. Wie kommt es, dass man in diesem Falle mehr Schwefelsäure nöthig hat? 574. Mit anderen Worten: Der wie-

vielte Theil der Schwefelsäure wird bei der Einwirkung auf Kupfer zu schwefliger Säure reducirt und der wievielte Theil bleibt dabei als Schwefelsäure bestehen? 575. Was versteht man unter einer empirischen und einer rationellen Formel? 576. Wie ist die rationelle Formel der Schwefelsäure zu schreiben? 577. Was ist ein Radical? Welches ist das Radical der Schwefelsäure? 578. Was versteht man unter extraradicalem Sauerstoff und typischem Wasserstoff? 579. Was ist eine Structurformel? 580. Wie ist die Structurformel der Schwefelsäure? 581. In welcher Weise denkt man sich die Atome des Schwefelsäuremoleküls ihrer Structurformel zufolge verbunden? 582. Welche von den drei Formeln der Schwefelsäure hat durchaus nichts Hypothetisches? 583. Welche hypothetischen Vorstellungen werden durch die anderen Formeln ausgedrückt?

584. Welche Metalle ausser Kupfer werden von concentrirter heisser Schwefelsäure oxydirt und in schwefelsaure Salze verwandelt, welche nicht? 585. In wiefern kann man diese Reaction zur Trennung von Gold und Silber benutzen? 586. Wie kann man hierbei auch das Silber in metallischem Zustande wiedergewinnen? 587. In welchem Falle eignet sich besonders diese Scheidungsmethode von Gold und Silber?

588. Wie heissen die 5 Oxyde des Stickstoffs und welches sind die Formeln derselben? 589. Wie verhält sich salpetersaures Bleioxyd beim Erhitzen? 590. Woraus besteht der feste Rückstand und woraus das Gasgemenge, welches entweicht?

591. Welches ist das Radical der Salpetersäure? 592. Wie kann man die rationelle und wie die Structurformel der wasserfreien Salpetersäure schreiben und auf welche Beobachtungsradicale stützen sich diese Formeln? 593. Wie verhält sich die wasserfreie Salpetersäure bei ihrem Zusammentreffen mit Wasser? 594. Welches ist die rationelle und welches die Structurformel des Salpetersäurehydrats?

595. Welche Zusammensetzung hat die käufliche wässrige Salpetersäure? 596. Wie verhält sich dieselbe bei vorsichtiger Destillation, wie bei stärkerem Erhitzen ihrer Dämpfe? 597. Wie wirkt die verdünnte wässrige Salpetersäure auf Kupfer ein, welches Gas entwickelt sich hierbei und welches Salz entsteht? 598. Welches eigenthümliche Verhalten zeigt jenes Gas bei seiner Berührung mit Luft, wie ist seine Zusammensetzung und welche Verbindung entsteht bei seiner Berührung mit Luft oder Sauerstoff? 599. Durch welche Formel lässt sich die Reaction der wasserhaltigen Salpetersäure auf Kupfer ausdrücken? 600. Wie viel Atome Sauerstoff giebt die Salpetersäure, welche blos zur Oxydation des Kupfers dient, an dieses ab und wie

viel Moleküle von ihnen würde man daher zur blossen Oxydation von 1 Molekül Kupfer brauchen? 601. Weshalb braucht man mehr und wie viel? 602. Wie verhält sich die Salpetersäure im Allgemeinen zu den oxydirbaren Metallen und wie im Besonderen zu Zinn, Silber, Blei, Quecksilber, Eisen, Zink? 603. Welche äussere Erscheinung ist allen diesen Reactionen gemeinsam?

604. Wodurch unterscheidet sich die Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Metalle von der der verdünnten Schwefelsäure? 605. Welche Analogie hat sie andrerseits mit der der concentrirten heissen Schwefelsäure? 606. Welche Metalle werden von der Salpetersäure nicht angegriffen? 607. Wozu kann man dieses verschiedenartige Verhalten benutzen? 608. In welchem Falle wird man eine Legirung von Gold und Silber durch Affinage, in welchem Falle durch Quartation scheiden? 609. Welche Namen verdankt die Salpetersäure diesem Verhalten.

610. Was ist Königswasser? 611. Welche eigenthümliche Verbindung ist in ihm enthalten? 612. Wodurch unterscheidet sich das Königswasser in seinem Verhalten zu den edlen Metallen von der Salpetersäure? 613. Worauf wird wohl das kräftige Lösungsvermögen des Königswassers beruhen? 614. In welche Verbindungen werden die Metalle durch Königswasser übergeführt?

615. Durch welches Salz lässt sich zeigen, dass auch die gebundene Salpetersäure noch oxydirende Wirkung ausübt? 616. In welchen Zustand muss man das Salz versetzen, wenn es an brennbare Körper einen Theil seines Sauerstoffes übertragen soll? 617. Wie viel Sauerstoff kann je nach Umständen das salpetersaure Salz an brennbare Körper übertragen? 618. Aus was für Bestandtheilen müssen explosive Gemenge bestehen? 619. Welches sind die Ingredienzien des Schiesspulvers? 620. Worauf beruht dessen Explosionskraft? 621. Wovon hängt die Schnelligkeit der Explosion ab? 622. Welche Unterschiede zeigen sich in der mechanischen Wirkung verschieden rasch explodirender Pulversorten.

623. Welche anderen explosiven Gemenge sind erwähnenswerth und wie ist deren Mischung? 624. Worauf beruht im Besonderen die Wirkung der Feuerlöschdosen? 625. Welches ist die Formel der Untersalpetersäure? 626. Wie lässt sie sich isoliren, und wie verhält sie sich bei verschiedenen Temperaturen? 627. Durch welche Versuche lässt sich zeigen, dass sie fähig ist, Sauerstoff abzugeben? 628. Wie verhält sie sich zu Basen und zu Wasser? Was ist rothe rauchende Salpetersäure?

629. Wie ist die Formel der wasserfreien salpetrigen Säure?

630. Wie verhält sich diese Säure in Verbindung mit Basen? 631. Welche Zersetzung erleidet sie in Berührung mit Wasser? 632. Welche Reihen von Veränderungen gehen vor, wenn man Untersalpetersäure oder Salpetersäure oder auch Stickoxyd mit Wasser und Sauerstoff zusammenbringt? 633. Welches ist immer das Endresultat dieser Reaction? 634. Welcher eigenthümliche Vorgang findet statt, wenn man diesem Gemenge aus Salpetersäure (Untersalpetersäure oder Stickoxyd), Luft und Wasser noch einen oxydirbaren Körper hinzufügt. 635. Inwiefern wird dieses Verhalten in der Schwefelsäurefabrication benutzt? 636. Welche Ingredienzien sind zu dieser Fabrication nöthig? 637. Auf welchem Wege gewinnt man die hierzu nöthige schweflige Säure? 638. Welche Einrichtung hat eine Schwefelsäurefabrik, und welche Processe gehen in den einzelnen Räumen derselben von Statten? 639. Wie heisst die Schwefelsäure in der Form, in welcher sie hierbei unmittelbar gewonnen wird? 640. Auf welche Weise verwandelt man sie in die concentrirte käufliche Säure? 641. Warum kann man die Kammersäure nur bis zu einer gewissen Concentration in Bleipfannen abdampfen? 642. Auf welche Weise gewinnt man Stickoxydul? 643. Welche eigenthümlichen Eigenschaften zeigt dieses Gas? 644. Wodurch lässt sich seine oxydirende Wirkung demonstriren? 645. Durch welchen Versuch lässt sich die oxydirende Wirkung des Stickoxyds in sehr eclatanter Weise darthun? 646. Welches ist schliesslich die allgemeine Eigenschaft sämmtlicher Oxyde des Stickstoffs?

647. Welches sind die Formeln der Chlorsäure und der unterchlorigen Säure? 648. Wie verhalten sich beide im freien Zustande? 649. Unter welchen Umständen geben chlorsaure Salze z. B. chlorsaures Kalium Sauerstoff ab? 650. Was bleibt übrig, wenn man chlorsaures Kalium lange genug erhitzt? 651. Wie viel Sauerstoff verliert hierbei dieses Salz? 652. Wie verhalten sich Gemische von trockenem chlorsauren Kalium mit trockenen brennbaren Körpern? 653. Vergleiche die Wirkung der chlorsauren und der salpetersauren Salze! 654. Unter welchen Umständen bildet sich unterchlorige Säure? 655. Wie verhält sich die wässrige Lösung derselben zu Lackmus, überhaupt zu Pflanzenfarben? 656. Wie wird Chlorkalk bereitet? 657. Welche Ansicht hatte man bisher über die Constitution dieser Verbindung? 658. Wie verhält sich seine wässrige Lösung, wenn man dieselbe mit starken Säuren versetzt? 659. Wie kommt es, dass die reine Chlorkalklösung ohne Säurezusatz nicht bleichend wirkt? 660. Unter welchen Umständen wird sie zu einer stark bleichenden Flüssigkeit? 661. Was ist Eau de Javelle und Eau de Labarraque? 662. In welchen Fabri-

cationszweigen finden das Chlor und seine bleichenden Verbindungen Anwendung? 663. Was wird bei allen diesen Processen schliesslich aus dem Chlor?

664. Welche Metallsäuren sind als kräftige Oxydationsmittel bekannt? 665. Wie ist die Formel der Chromsäure? 666. Welche Eigenschaften besitzt diese Säure im freien Zustande? 667. Durch welche Versuche lässt sich ihre stark oxydirende Wirkung im trockenen und im gelösten Zustande darthun? 668. Wie viel Sauerstoff giebt sie hierbei immer ab und wozu wird sie dabei reducirt?

669. Wie entsteht Uebermangansäure, und welches ist ihre Formel? 670. Welches ist die Formel des übermangansauren Kaliums? 671. Wie lassen sich die oxydirenden Wirkungen dieses Salzes sehr anschaulich darthun? 672. Was wird aus der Uebermangansäure, wenn sie in saurer Lösung oxydirend wirkt?

ZWEITES CAPITEL.

Reductionsmittel.

Niedere Oxyde, die in Berührung mit höheren Sauerstoff aufnehmen, können als Reductionsmittel dienen. Die höheren verhalten sich dann als Oxydationsmittel, und Processe dieser Art sind streng genommen den im vorigen Capitel besprochenen ganz analog. Der Unterschied liegt nur in der Auffassung, indem man hier das Product der Reduction ins Auge fasst, während man sich dort in erster Linie nur um das Product der Oxydation kümmerte. Beide Processe laufen aber hier wie dort immer nebeneinander her.

§ 1. Partielle Reduction durch Metalle.

Verschiedene Metallsalzlösungen werden durch leichter oxydirbare Metalle bis herab zum Metalle reducirt (vgl. S. 160), doch nicht in allen Fällen geht die Reduction soweit; mitunter beschränkt sie sich darauf, das Salz eines höheren Oxydes in das entsprechende Salz des niederen Oxydes zu verwandeln.

94. Versuch: **a.** Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (erhalten durch Auflösung von frischgefälltem Eisenoxyd in verdünnter Schwefelsäure) oder Eisenchlorid wird mit Schwefelsäure resp. Salzsäure angesäuert, mit klein zerschnittenem blanken Eisenblech oder Eisendraht versetzt und in einem Kolben erhitzt. — **b.** Dieselben Lösungen werden mit metallischem Zink erhitzt. — **c.** Eine Lösung von Kupferoxydammoniak (vgl. S. 148) wird mit etwas überschüssigem

Ammoniak und mit in Streifen zerschnittenem dünnen blanken Kupferblech versetzt, das Ganze in eine Flasche gebracht, mit Wasser vollgefüllt und gut verschlossen hingestellt.

Beobachtung: **a.** und **b.** Die gelben Lösungen werden während des Erhitzens unter Wasserstoffentwicklung allmälig blasser und erscheinen zuletzt grünlich-blau (a) oder hellgrasgrün (b). — **c.** Die intensiv blaue Lösung des Kupferoxydammoniaks wird allmälig blasser und erscheint nach einiger Zeit vollkommen farblos.

Ergebniss: Der in allen drei Fällen beobachtete Farbenwechsel zeigt an, dass die Oxydsalze resp. das Chlorid zu Oxydulsalzen resp. zu Chlorür reducirt worden sind. Hiervon überzeugt man sich noch besser durch folgende Reactionen.

95. Versuch: Die reducirten Lösungen **a.** und **b.** werden mit luftfreier (ausgekochter) Kalilauge versetzt. Von der Lösung **c.** giesst man etwas in einen geräumigen Kolben und schüttelt.

Beobachtung: **a.** und **b.** geben einen weisslichen, rasch braun werdenden Niederschlag (vgl. S. 145); die farblose Lösung **c.** wird beim Schütteln sofort tief blau.

Ergebniss: Der weisse Niederschlag ist Eisenoxydul, welches sich durch Einwirkung der Luft rasch in braunes Eisenoxyd verwandelt. Das Blauwerden der reducirten Kupferlösung kann nur durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft herrühren und beweist das Vorhandensein einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kupfers (Kupferoxydul) in der Lösung.

Zur Unterscheidung von Eisenoxydul und Eisenoxyd in Lösungen besitzt man noch andere Mittel: gelbes Blutlaugensalz, Rhodankalium und Chamäleonlösung.

96. Versuch: **a.** Man versetzt eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydsalz mit gelbem Blutlaugensalz, **b.** mit Rhodankalium, **c.** mit Chamäleon.

Beobachtung: **a.** giebt einen tiefblauen Niederschlag; **b.** wird blutroth; bei **c.** verschwindet die Farbe des Chamäleons nicht.

97. Versuch: Man versetzt die frisch reducirte Eisenlösung des 94. Versuches **a.** mit gelbem Blutlaugensalz, **b.** mit Rhodankalium, **c.** mit Chamäleon.

Beobachtung: **a.** giebt einen weissen Niederschlag, der in Berührung mit Luft allmälig blau wird; **b.** bleibt farblos, färbt sich aber beim Stehen an der Luft, rascher beim Schütteln, blutroth; bei **c.** verschwindet die Farbe des Chamäleons sofort und erst, wenn man hinreichende Mengen davon zugesetzt hat, um alles Oxydul in Oxyd zu verwandeln, wird die Lösung durch weiteren Zusatz amethystroth.

Ergebniss: Eisenoxydlösungen geben mit gelben Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, mit Rhodankalium eine blutrothe Färbung und entfärben die Chamäleonlösung nicht. — Eisenoxydullösungen geben mit Blutlaugensalz einen weissen Niederschlag, verhalten sich indifferent gegen Rhodankalium und entfärben die Chamäleonlösung sofort. Jede Spur von Eisenoxydul in einer Eisenoxydlösung

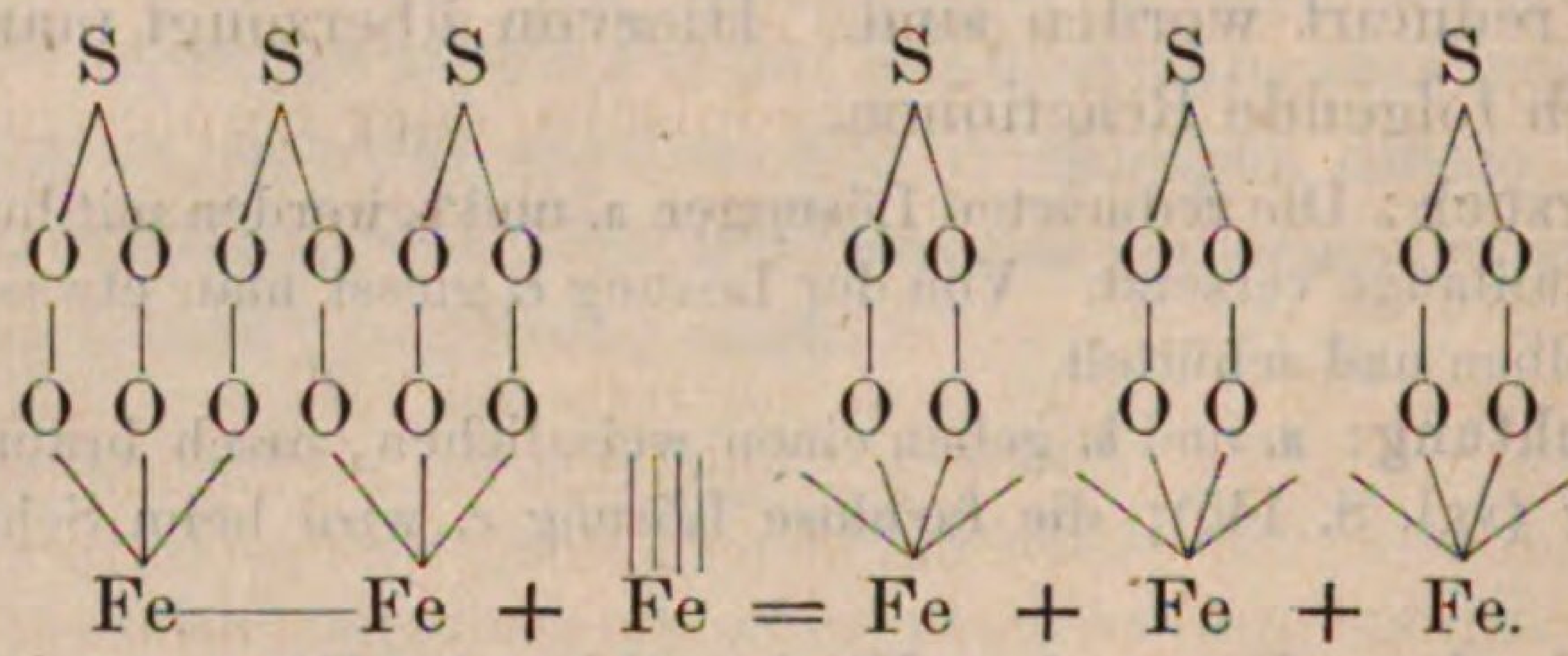
wird durch Chamäleon, jede Spur von Eisenoxyd in Eisenoxydullösung wird durch Rhodankalium erkannt. Mit gelbem Blutlaugensalz geben gemischte Eisenoxyd- und Eisenoxydullösungen einen um so helleren Niederschlag, je mehr der Oxydulgehalt, und einen um so blaueren, je mehr der Oxydgehalt überwiegt.

Der Mechanismus dieser Reductionen ist folgender:

I. Reduction von schwefelsaurem Eisenoxyd durch Eisen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3 . Fe(SO_4)$$

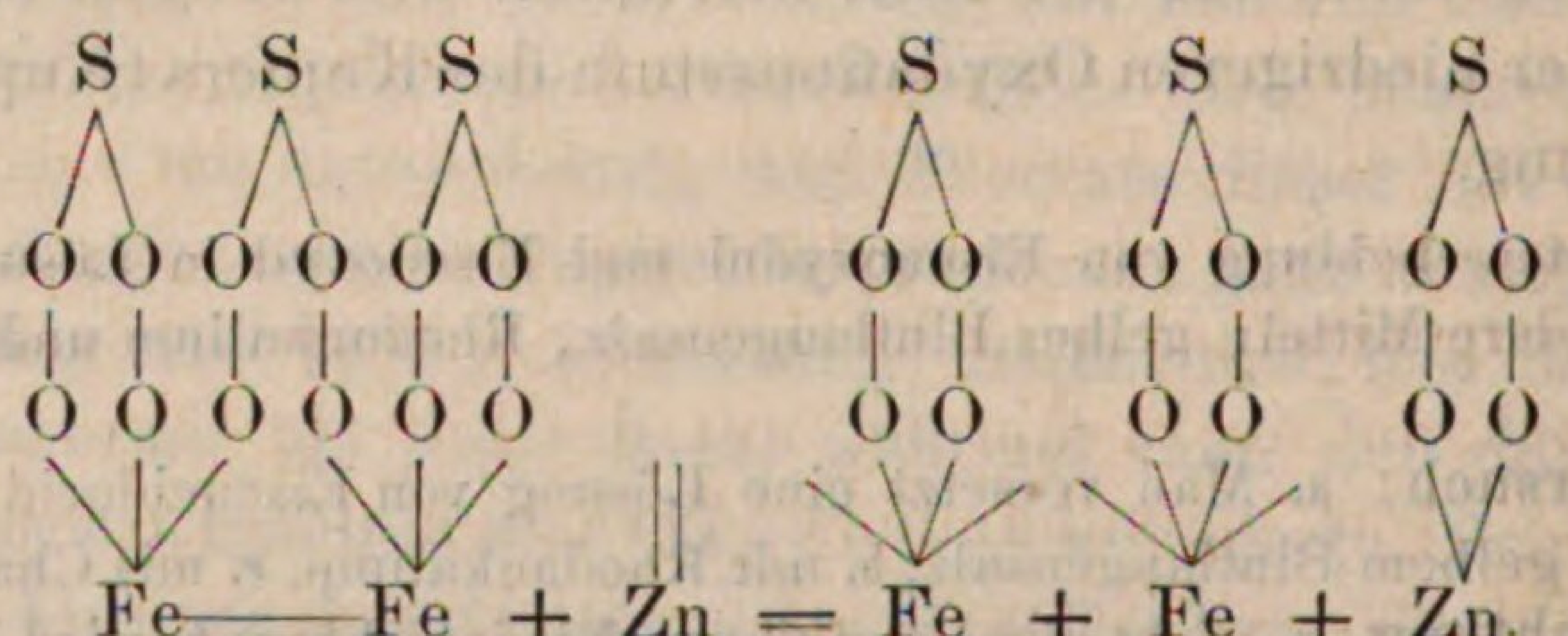
oder



II. Reduction von schwefelsaurem Eisenoxyd durch Zink:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2 . Fe(SO_4) + Zn(SO_4)$$

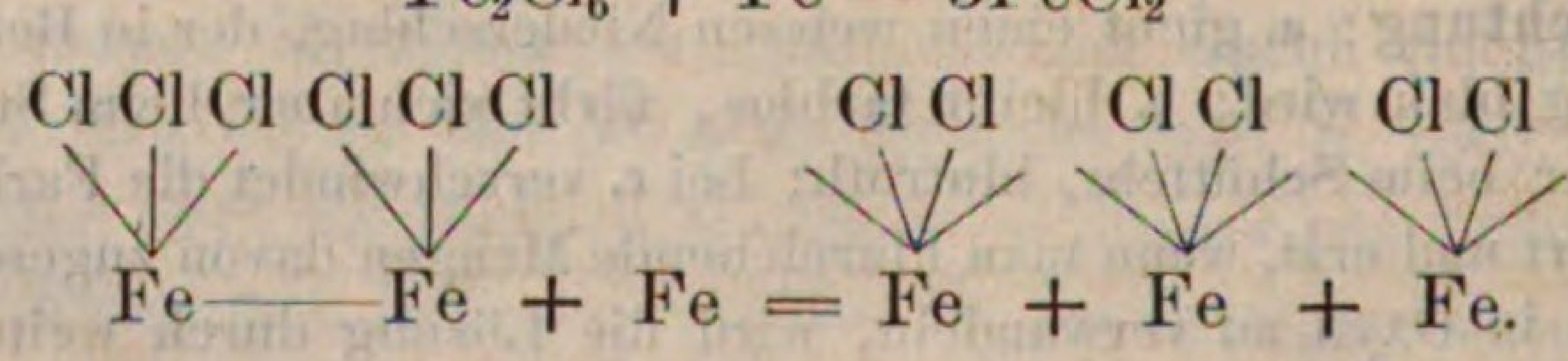
oder



III. Reduction von Eisenchlorid durch Eisen:

$$Fe_2Cl_6 + Fe = 3FeCl_2$$

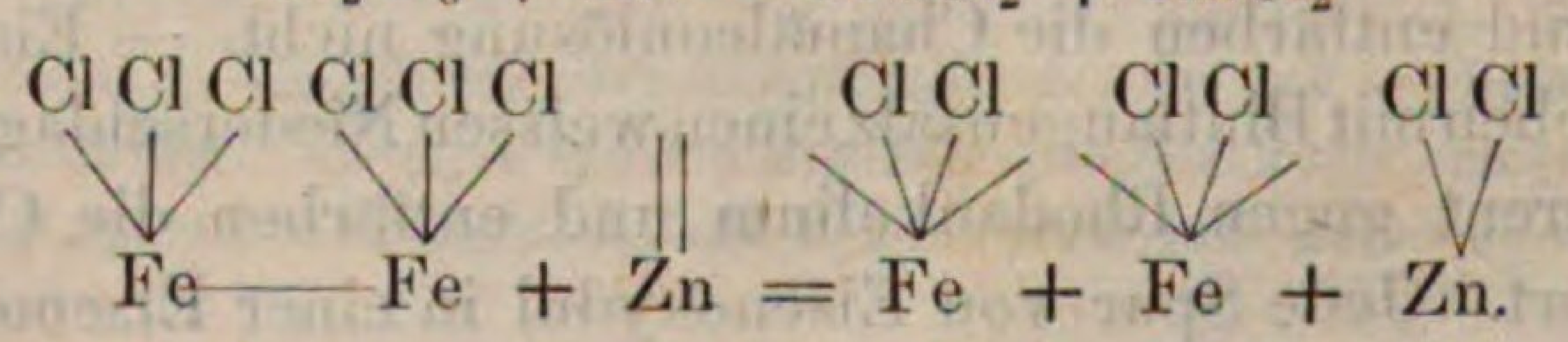
oder



IV. Reduction von Eisenchlorid durch Zink:

$$Fe_2Cl_6 + Zn = 3FeCl_2 + ZnCl_2$$

oder



Die Structurformeln zeigen, dass die Eisenoxyd- und Eisenchloridlösungen gesättigte, die Eisenoxydul- und Eisenchlorürlösungen dagegen ungesättigte Verbindungen sind. Diese Auffassung steht im Einklang mit dem Verhalten der Salze, da die Eisenoxyd- resp. Chloridlösungen sich nicht höher oxydiren, dagegen die Oxydul- resp. Chlorürlösungen bei der Berührung mit Luft leicht Sauerstoff aufnehmen.

§ 2. Partielle Reduction durch niedere Oxyde und Chloride.

Von Reductionsmitteln dieser Art sind zu beachten: Eisenoxydulsalze oder Eisenchlorür, Kupferoxydulsalze oder Kupferchlorür, Zinnoxydulsalze oder Zinnchlorür, ferner schweflige Säure, Oxalsäure arsenige Säure.

98. Versuch: Man erhitze eine mit Schwefelsäure resp. Salzsäure angesäuerte Lösung von a. Eisenvitriol, b. Kupferchlorür, c. Zinnchlorür zum Sieden und versetze dieselben successive mit kleinen Mengen Salpetersäure.

Beobachtung: Auf jedesmaligen Zusatz von Salpetersäure erfolgt anfänglich in allen drei Fällen* eine reichliche Entwicklung rother Dämpfe; nach einiger Zeit aber hört diese Entwicklung auf und weiterer Zusatz von Salpetersäure bringt keine Reaction mehr hervor.

Ergebniss: Da die Entwicklung rother Dämpfe aus Salpetersäure stets das Zeichen einer Zersetzung derselben (Reduction) ist, so ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass sich die in der Lösung befindlichen Salze gegenüber der Salpetersäure als Reductionsmittel verhalten. Die Salpetersäure wird hierbei zu Stickoxyd reducirt, welches sich, wie bekannt in Berührung mit der Luft in Untersalpetersäure verwandelt. (Das eigenthümliche Verhalten der Eisenvitriollösung beruht darauf, dass der Eisenvitriol das Stickoxydgas unter Entstehung einer dunkelgefärbten Verbindung absorbirt, welche aber in dem Maasse, als die Menge des Eisenvitriols durch Oxydation geringer wird, Zersetzung erleidet und das Stickoxyd wieder ausstösst.)

Die Lösungen müssen angesäuert werden, weil die Oxydsalze relativ mehr Säure zu ihrer Sättigung brauchen als die Oxydulsalze. Würde man die Ansäuerung unterlassen, so würde ein entsprechender Theil der Salpetersäure unzersetzt an der Reaction theilnehmen und dadurch eine entsprechende Menge salpeters. Salzes entstehen. Säuert man alle Lösungen hinreichend mit Schwefelsäure an, so bilden sich immer nur schwefelsaure Oxydsalze, auch aus Chlorüren. Säuert man letztere hingegen mit Salzsäure an, so bildet sich nur Chlorid. Dies

* Die Eisenvitriollösung zeigt ein eigenthümliches Verhalten. Die ersten Zusätze von Salpetersäure bringen nämlich nicht sofort eine Entwicklung rother Dämpfe hervor, sondern die Flüssigkeit färbt sich anfänglich tief grünschwarz, bis endlich bei einem gewissen Zusatz eine um so stärkere Gasentwicklung unter Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt, wonach die Reaction beendigt ist.

erklärt sich daraus, dass die Salzsäure durch Reduction in ähnlicher Weise zersetzend auf die Salpetersäure einwirkt, wie beim Königswasser (vgl. S. 190) entwickelt worden ist.

Auch die schweflige Säure, die Oxalsäure und die arsenige Säure verhalten sich den Oxyden gegenüber als Reductionsmittel.

99. Versuch: a. Schwefelsaures Natrium wird in Wasser gelöst und, um die schweflige Säure in freiem Zustande auszuscheiden, mit Schwefelsäure versetzt und dann mit Salpetersäure gekocht. — b. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wird mit überschüssiger Schwefelsäure und Krystallen von schwefligsaurem Natrium versetzt und längere Zeit erwärmt. Man nimmt von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit heraus und prüft dieselbe mit Rhodankalium. — c. Oxalsäurekrystalle werden in einem Kolben mit gepulvertem Braunstein (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure erwärmt und das entweichende Gas in Kalkwasser geleitet. — d. Arsenige Säure wird mit einer Mischung aus chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhitzt.

Beobachtung: a. Es entwickeln sich eine Zeit lang rothe Dämpfe, bis die Reaction vollendet ist. — b. Bei hinreichenden Mengen von schwefligsaurem Natrium und genügender Dauer der Einwirkung gelangt man zu einem Punkte, wo die Lösung durch Rhodankalium nicht mehr roth gefärbt wird. — c. Die Mischung im Kolben schäumt stark unter Entweichen von reichlichen Mengen Gas, welche das Kalkwasser trüben. Zuletzt resultirt eine klare wasserhelle Lösung. — d. Die rothe Farbe der freien Chromsäure geht bald in Grün über.

Ergebniss: Alle vier Versuche zeigen, dass eine Reduction stattgefunden hat: Die schweflige Säure hat die Salpetersäure zu Stickoxyd oder Untersalpetersäure, das Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz reducirt und sich selbst dabei in Schwefelsäure verwandelt. Die Oxalsäure hat den Braunstein zu Manganoxydul, welches mit der Schwefelsäure ein lösliches Salz bildet, reducirt und sich selbst zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Die arsenige Säure endlich hat die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt und sich selbst in Arsensäure umgewandelt.

Hauptergebniss: 1. Viele niedere Oxyde können in Gegenwart höherer nicht bestehen; sie oxydiren sich vielmehr auf Kosten der letzteren höher. Solche niedere Oxyde sind: die meisten Oxydule der Eisen-, Zinn- und Bleigruppe, die niederen Säuren des Schwefels und Arsens (auch Phosphors) und die Oxalsäure.

Ob diese reducirenden Wirkungen mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit stattfinden, hängt von den physikalischen Zuständen der auf einander reagirenden Körper und den Temperaturverhältnissen ab.

2. Auch niedere Chloride können bei Gegenwart von freier Salzsäure höheren Oxyden gegenüber als Reductions-

mittel dienen, indem sie sich durch das Chlor der Salzsäure höher chloriren, wodurch dann der Wasserstoff in statu nascendi als Reductionsmittel wirkt.

§ 3. Repetition.

673. Durch welche Mittel lassen sich Eisenoxydsalze und Eisenchlorid zu dem entsprechenden Oxydulsalze oder Eisenchlorür reduciren? 674. Wie verhalten sich Eisenoxydlösungen zu gelbem Blutlaugensalz, Rhodankalium und Chamäleon? 675. Wie verhalten sich Eisenoxydulsalze zu denselben Reagentien? 676. Auf welche Weise erkennt man, ob eine Lösung von Eisenoxyd völlig frei von Eisenoxydul, und umgekehrt, ob eine Lösung von Eisenoxydul völlig frei von Eisenoxyd ist? 677. Wie verhalten sich metallisches Zink und Eisen zu Eisenoxyd- und Eisenchloridlösungen und vergleichsweise zu den Lösungen von Salzen anderer schweren Metalle? 678. Wie verhält sich metallisches Kupfer zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxydammoniak und vergleichsweise zu den Lösungen von Salzen anderer schweren Metalle?

679. Welches ist die rationelle Formel des schwefelsauren Eisenoxyds und wie die Gleichung seiner Reduction durch Eisen oder Zink? 680. Durch welche Structurgleichung lässt sich diese Reaction darstellen? 681. Wie erklärt die Structurchemie das Verhalten niederer Oxyde, speciell des Eisenoxyds gegen freien Sauerstoff oder gegen den „disponiblen" Sauerstoff der höheren Oxyde?

682. Welche Substanzen verhalten sich der Salpetersäure gegenüber als Reductionsmittel?

DRITTES CAPITEL.

Halogene und Ozon als Oxydationsmittel.

§ 1. Oxydation durch Chlor und Jod.

So wie niedere Chloride den höheren Oxyden gegenüber bei Gegenwart von Salzsäure als Reductionsmittel dienen konnten, so kann auch umgekehrt *Chlor* bei Gegenwart von Wasser auf niedere Oxyde oxydirend wirken. (Aehnliches gilt vom Jod s. u.) Vom Chlor wissen wir, dass es unter geeigneten Umständen den Sauerstoff aus Oxyden verdrängt und sich an seine Stelle setzt (vgl. den Vers. 49 und 50). Wenn nun bei einer solchen Reaction ein niederes Oxyd

zugegen ist, so kann dieses durch den Sauerstoff in statu nascendi höher oxydirt werden.

100. Versuch: a. Man löse in einem Kolben Aetznatron in Wasser, versetze die Lösung mit einer ganz kleinen Menge Cobaltoxydhydrat (dargestellt durch Fällung einer Lösung von Cobaltchlorür mittels Chlorkalk), verschliesse den Kolben mit einer Gasleitungsvorrichtung so, dass man Chlor durch die Flüssigkeit leiten kann und die sich entwickelnden Gase einen Abzug haben, erhitze den Kolben und fange das austretende Gas in der pneumatischen Wanne auf. — b. Man bereite eine dünne Kalkmilch, versetze sie mit Cobaltoxydhydrat und verfahre im Uebrigen ebenso wie bei a. angegeben.

Beobachtung: Das Chlor wird in beiden Fällen von der Natron- resp. Kalklösung vollständig absorbirt. Das in der pneumatischen Wanne aufgefangene Gas ist reiner Sauerstoff. Wird der Versuch hinreichend lange fortgesetzt, so hat man im Kolben a eine Lösung von reinem Kochsalz, im Kolben b eine klare Lösung von Chlorcalcium.

Ergebniss: Das Chlor substituirt den Sauerstoff der Basen, macht ihn frei und setzt sich an seine Stelle.*

101. Versuch: Man leitet Chlor durch ein weites Rohr in eine concentrirte Lösung von Kali, bis nichts mehr absorbirt wird, sammelt die dabei abgeschiedenen Krystalle, trocknet sie, erhitzt eine kleine Partie davon in einem Probirgläschen bis zum Schmelzen und taucht einen glühenden Spahn in den Luftraum der Röhre. Eine andere Partie der Krystalle reibt man wohlgetrocknet im Mörser zu einem feinen Pulver, mischt dasselbe vorsichtig mit Schwefel und entzündet es.

Beobachtung: Nachdem das Einleiten von Chlor eine Zeit lang fortgedauert hat, scheiden sich in der Flüssigkeit Krystalle ab, welche allmälig zu Boden sinken. Dieselben erweisen sich als chlorsaures Kalium.

Ergebniss: Das Chlor entbindet bei seiner Einwirkung auf Kali ebenfalls Sauerstoff unter Entstehung von Chlorkalium, doch wird dieser (da die „katalytische Substanz" fehlt) nicht frei, sondern oxydirt einen anderen Theil des Chlors zu Chlorsäure, welche nun mit einem anderen Theile des Kalis chlorsaures Kalium bildet:

$$2[KHO + 2Cl = KCl + HCl + \dot{O}]$$
$$2\dot{O} + H_2O + 2Cl = HClO_3 + HCl$$
$$HClO_3 + 3HCl + 4KHO = 3KCl + KClO_3 + 4H_2O$$

* Das Cobaltoxydhydrat spielt hier die Rolle des Vermittlers; es oxydirt sich unter dem vereinigten Einfluss des Chlors und der alkalischen Base höher zu Cobaltsäure, indem sich die Base in Chlorid verwandelt und ihren Sauerstoff auf das Cobaltoxyd überträgt. Die Cobaltsäure aber kann unter den Umständen des Versuches nicht bestehen. Sie zersetzt sich in freien Sauerstoff, welcher entweicht, und Cobaltoxyd, welches dann von Neuem die gleiche Wirkung ausüben kann. Daher reichen geringe Mengen Cobaltoxyd aus, um beliebig grosse Quantitäten von Natron oder Kalk in Chlornatrium oder Chlorcalcium umzuwandeln zu helfen. Reactionen dieser Art nannte man früher *katalytische*, wobei man von der unbestimmten Annahme ausging, dass gewisse Substanzen allein schon durch ihre Gegenwart eine Reaction bedingen könnten.

oder zusammengezogen:

$$6KHO + 6Cl = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O.$$

Die oxydirende Wirkung des Chlors erstreckt sich in diesem Falle, wie man sieht auf das Chlor selbst, welches den aus dem Kaliumhydrat abgeschiedenen Sauerstoff aufnimmt und ein Molekül bildet, in dem der Sauerstoff stark angehäuft ist. Da wir nun die oxydirenden Wirkungen des bei diesem Process entstandenen chlorsauren Kaliums bereits kennen, so erblicken wir in dem Chlor ein Mittel, durch welches man indirect Sauerstoff auf andere Körper übertragen kann.

Allein die Oxydation kann sich auch direct auf andere Elemente und Elementengruppen, z. B. auf Oxydulsalze des Eisens, auf Bleioxyd, auf Manganoxydul etc. erstrecken.

102. Versuch: a. In eine Lösung von Eisenvitriol, welche man durch Schwefelsäure stark angesäuert hat, leitet man Chlorgas, bis dasselbe anscheinend gar nicht mehr absorbirt wird; zuletzt prüft man die verdünnte Lösung mit einem Tropfen Chamäleon. — b. Eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul wird durch Kali gefällt und darauf durch Chlor gesättigt. — c. Man vermischt eine Lösung von krystallisirtem Bleizucker mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und leitet in die milchig weisse Flüssigkeit überschüssiges Chlor.

Beobachtung: a. Die schwach gefärbte Lösung des Eisenvitriols wird während des Versuches allmälig dunkler, zuletzt rothgelb. Die Prüfung mit Chamäleon ergiebt die Abwesenheit jeder Spur von Eisenoxydul. — b. Das im Wasser enthaltene Manganoxydul wird rasch braun, nimmt dann missfarbene Uebergangstöne an und giebt zuletzt eine karminrothe Lösung. — c. Das weisse kohlensaure Bleioxyd verändert seine Farbe durch Hellbraun in Dunkelkaffeebraun (Bleisuperoxyd).

Ergebniss: In allen drei Fällen hat eine Umwandlung niederer Oxyde in höhere stattgefunden: aus schwefelsaurem Eisenoxydul ist schwefelsaures Eisenoxyd, aus Manganoxydul Uebermangansäure und aus (kohlensaurem) Bleioxyd Bleisuperoxyd geworden:

$$2Fe(SO_4) + H_2(SO_4) + 2Cl = Fe_2(SO_4)_3 + 3HCl$$
$$2MnO + 5H_2O + 10Cl = Mn_2O_7 + 10HCl$$
$$Pb(CO_3) + H_2O + 2Cl = PbO_2 + CO_2 + 2HCl$$

Ganz ähnliche Wirkungen übt das Jod aus.

103. Versuch: Eine mässig concentrirte Kalilösung wird so lange mit Jodkrystallen versetzt, bis die Flüssigkeit einen schwach gelblichen Ton angenommen hat. Dann nimmt man diesen durch Hinzufügung einiger Tropfen Kalilauge wieder weg und setzt Stärkelösung hinzu. Endlich mischt man die so behandelte Flüssigkeit mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure.

Beobachtung: Das Jod löst sich in der Kalilauge farblos auf und, wenn in der angegebenen Weise verfahren, bleibt die Flüssigkeit auch nach Zusatz der

Stärkelösung farblos. Sobald man aber eine Säure hinzufügt, tritt die tiefblaue Färbung der Jodstärke (vgl. S. 64) auf.

Ergebniss: Da das Jod in der Kalilauge verschwunden und kein freier Sauerstoff aufgetreten ist, so muss hier eine ähnliche Reaction stattgefunden haben, wie bei der Einwirkung von Chlor auf Kali:

$$6KHO + 6J = KJO_3 + 5KJ + 3H_2O,$$

d. h. es hat sich jodsaures Kalium und Jodkalium gebildet. Beide Salze reagiren nicht auf Stärke, daher bleibt die Lösung farblos. Auf Zusatz einer Säure aber wird sowohl das Jodkalium als auch das jodsaure Kalium zersetzt, indem aus dem ersteren Jodwasserstoff, aus dem letzteren Jodsäure frei wird (vgl. Zersetzung von Oxy- und Haloidsalzen durch Säuren, Absch. 3). Jodwasserstoff aber und Jodsäure können nebeneinander nicht bestehen.

Sie zersetzen sich nach der Gleichung

$$10JH + J_2O_5 = 5H_2O + 12J,$$

d. h. es wird wiederum Jod frei und dieses muss nun die bekannte Reaction geben. (NB. Versetzt man die blaue Lösung des vorigen Versuches wieder mit überschüssigem Kali, so verschwindet die Färbung, Säurezusatz bringt sie wieder hervor u. s. f.)

Hauptergebniss: Halogene können niedere Oxyde in höhere verwandeln, indem sie aus einem Theil derselben (resp. aus gleichzeitig vorhandenem Wasser) Chloride (resp. Chlorwasserstoffsäure) bilden und den dadurch frei werdenden Sauerstoff auf einen anderen Theil übertragen.

§ 2. Oxydation durch Ozon.

Ozon ist eine eigenthümliche Modification des Sauerstoffs, deren chemische Natur noch nicht genügend aufgeklärt ist. Es bildet sich auf verschiedene Weise, z. B. wenn anhaltend elektrische Funken durch Luft oder Sauerstoff schlagen, bei dunklen elektrischen Entladungen durch Luft, bei der Elektrolyse des Wassers, wobei ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt wird, bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, vielleicht überhaupt bei allen langsamen Verbrennungen (und dies ist wohl der Grund, weshalb sich immer geringe Mengen Ozon in der atmosphärischen Luft finden), sowie bei zahlreichen chemischen Processen, bei denen der Sauerstoff thätig ist.

Aus der beobachteten Dichte des Ozons, welche etwa $1^1/_2$mal so

gross ist als die des freien Sauerstoffs, schliesst man, dass das Ozonmolekül aus 3 Atomen O besteht also $= O_3 = \begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}\!\!>O$.

Das Ozon besitzt sehr kräftig oxydirende Wirkungen und wird deshalb auch *activer Sauerstoff* genannt. Es oxydirt niedere Oxyde mit grosser Leichtigkeit höher und verdrängt Jod aus seinen Verbindungen.

104. Versuch: Man bringe in einen grossen Glasballon etwas Wasser und einige Phosphorstücke, so dass diese vom Wasser nicht völlig bedeckt sind, und lasse den Ballon lose bedeckt 24 Stunden stehen. Dann tauche man in den Luftraum des Ballons einen Streifen Fliesspapier, welches mit einer gemischten Lösung von Jodkalium und Stärke getränkt ist.

Beobachtung: Der eigenthümliche Geruch, welchen die Luft des Ballons nach Ablauf der angegebenen Zeit angenommen hat, zeigt, was mit ihr für eine Veränderung vorgegangen ist. Das Jodkaliumstärkepapier wird augenblicklich gebläut.

Ergebniss: Die Bläuung des Papierstreifens beweist die Gegenwart von freiem Jod, welches nur dadurch entstanden sein kann, dass das Ozon das im Jodkalium gebundene Jod unter Bildung von Kali frei gemacht hat. Jodkaliumstärkepapier dient daher als Prüfungsmittel auf Ozon *(ozonometrisches Papier)*.

Geschichte: Das Ozon ist 1840 von SCHÖNBEIN entdeckt, bis jetzt aber noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden.

§ 3. Repetition.

683. Wie wirkt Chlor im Allgemeinen auf Oxyde (unter Berücksichtigung der früheren Versuche)? 684. Unter welchen Umständen treibt Chlor den Sauerstoff aus alkalischen Basen im freien Zustande aus? 685. Was entsteht, wenn man wässrige Kalilösung mit Chlor sättigt? 686. Nach welcher Gleichung findet die Reaction statt? 687. Wie ist der Mechanismus der Reaction? 688. Warum entsteht, wenn man Kali oder Kalk im glühenden Zustande mit Chlor in Berührung bringt, nur Chlorkalium, resp. Chlorcalcium und nicht auch chlorsaures Kalium, resp. Calcium? 689. Wie verhält sich Chlor zu Lösungen niederer Oxyde? 690. Welches Nebenproduct tritt hierbei auf? 691. Was wird im Besonderen aus gelösten Eisenoxydulsalzen, aus Manganoxydul und aus Bleioxyd in alkalischer Flüssigkeit, wenn man Chlor hinreichend lange einleitet? 692. Nach welchen Gleichungen verlaufen diese Reactionen?

693. Wie verhält sich Jod zu Kalilauge? 694. Welches sind die Endproducte der Reaction? 695. Weshalb kann Jod bei Gegenwart

von überschüssigem Alkali keine Reaction auf Stärke geben? 696. Weshalb tritt diese sofort auf, sobald man eine Säure zersetzt? 697. Inwiefern kann Jodkaliumstärke als Indicator bei acidimetrischen und alkalimetrischen Messungen dienen? 698. Wie verhalten sich freie Jodsäure und freie Jodwasserstoffsäure nebeneinander?

699. Was ist Ozon und auf welche Weise entsteht es? 700. Wodurch unterscheidet es sich in seinen Wirkungen von gewöhnlichem Sauerstoff? 701. Wie wirkt es namentlich auf Jodkalium und weshalb erkennt man seine Gegenwart durch Jodkaliumstärkepapier?

VIERTES CAPITEL.

Anwendung der partiellen Oxydationen und Reductionen zur Maassanalyse.

Da die in den vorigen Capiteln beschriebenen partiellen Oxydationen und Reductionen nach genau zu normirenden stöchiometrischen Verhältnissen verlaufen, so kann man aus der Menge Sauerstoff, die ein niederes Oxyd aufnimmt oder ein höheres Oxyd abgiebt, die Menge solcher Oxyde selbst bestimmen. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn man genau den Sauerstoffbedarf eines niederen Oxydes oder den Sauerstoffüberschuss (disponiblen Sauerstoff) eines höheren Oxydes kennt und wenn die Reaction zwischen beiden rasch, leicht und glatt und überdies derart verläuft, dass man ihren Endpunkt scharf erkennen kann. Diesen Anforderungen genügen als Oxydationsmittel das Chamäleon und das Jod, und als Reductionsmittel die Oxalsäure und das Eisenoxydul, resp. das arsenigsaure und unterschwefligsaure Natrium.

§ 1. Chamäleon gegen Eisenoxydul und Oxalsäure.

Das Chamäleon eignet sich deshalb gut zu einem maassanalytischen Oxydationsmittel, weil seine Farbe in Berührung mit einem niederen Oxyde so lange verschwindet, als letzteres noch eine Spur Sauerstoff aufnimmt, in dem Momente aber, wo die ganze Menge des niederen Oxydes vollständig höher oxydirt ist, mit seiner charakteristischen amethystrothen Farbe auftritt. Es ist sonach sein eigner Indicator.

105. Versuch: Man bereite eine Lösung von übermangansaurem Kalium; ferner wäge man eine bestimmte Menge reiner Oxalsäure, z. B. 0,5 Grm. ab, löse dieselbe in Wasser, vermische sie mit Schwefelsäure, erwärme bis auf 40° C. und setze aus einer bis zum Nullpunkte gefüllten Bürette unter fortwährendem Umrühren Chamäleonlösung hinzu.

Beobachtung: Die rothe Farbe des Chamäleons verschwindet anfangs langsam, dann immer rascher, so dass der Flüssigkeitsstrahl aus der Bürette wie abgeschnitten erscheint; zuletzt bringt bei langsamem Zutröpfeln ein einziger Tropfen eine nicht mehr verschwindende blass violettrothe Färbung hervor;

man lese nun an der Bürette die verbrauchten Cubikcentimeter ab, es seien z. B. 45,5 CC.

Ergebniss: 0,5 Grm. Oxalsäure sind durch Chamäleon vollständig oxydirt, d. h. in Kohlensäure und Wasser übergegangen, nach:

$$\underbrace{C_2H_2O_4 + 2H_2O}_{126} + \underbrace{O}_{16} = 2CO_2 + 3H_2O.$$

Hieraus berechnet man nach der Proportion

$$126:0,5 = 16:x; \quad x = 0,0635,$$

und diese Zahl entspricht derjenigen Sauerstoffmenge, welche nöthig ist zur Oxydation von 0,5 Grm. Oxalsäure. Daraus ergiebt sich ferner, dass in den 45,5 CC. Chamäleon, welche zur Oxydation von 0,5 Grm. Oxalsäure nöthig waren, gerade 0,0635 Grm. disponibler Sauerstoff vorhanden gewesen sind, und hieraus wiederum findet man, dass jeder Cubikcentimeter 0,0014 Grm. übertragbaren oder disponiblen Sauerstoff enthält *(Titerstellung des Chamäleons).*

Hat man nun ein niederes Oxyd, welches durch Chamäleon glatt höher oxydirt werden kann, so lässt sich mit Hülfe der so titrirten Chamäleonlösung sofort die Sauerstoffmenge finden, welche ein bestimmtes Gewicht jenes niederen Oxydes braucht, woraus endlich die Gewichtsmenge des Oxydes selbst berechnet werden kann.

106. Versuch: Man löse Eisenvitriol in Wasser, versetze die Lösung mit Schwefelsäure, titrire mit Chamäleon bis zur bleibenden Rothfärbung und lese an der Bürette die verbrauchte Flüssigkeitsmenge ab.

Beobachtung: Man findet, dass 52,1 CC. Chamäleon verbraucht sind.

Ergebniss: Da 1 CC. der Chamäleonlösung 0,0014 disponiblen Sauerstoff enthält, so enthalten jene 52,1 CC. 0,073 Sauerstoff. Nun ist die Formel für die Umwandlung von Eisenvitriol in schwefelsaures Eisenoxyd:

$$\underbrace{2(FeSO_4 + 7H_2O)}_{556} + SH_2O_4 + \underbrace{O}_{16} = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Mit Hülfe der Proportion

$$16:0,073 = 556:x; \quad x = 2,537$$

findet man, dass die zur Oxydation verwendete Eisenvitriolmenge 2,537 Gramm betrug.

Auch Kupferoxydul lässt sich mit Chamäleon titriren, wofür die Gleichung $Cu_2O + O = 2CuO$ gilt, aus der sich ergiebt, dass 16 Gewichtsthle. disponibler Sauerstoff 144 Gewichtsthln. Kupferoxydul entsprechen.

Wenn man ein höheres Oxyd titriren will, so lässt sich dies einfach dadurch ausführen, dass man es zuvor durch ein geeignetes Reductionsmittel in das entsprechende niedere Oxyd umwandelt, z. B. Eisenoxydsalz in saurer Lösung durch Zink oder schweflige Säure in Oxydulsalz, Kupferoxydsalz durch eine alkalische Lösung von Traubenzucker in sich pulverförmig abscheidendes Kupferoxydul. Die so erhaltenen niederen Oxyde werden dann auf die beschriebene Weise titrirt.

Analysen dieser Art haben namentlich dann einen praktischen Werth, wenn es sich darum handelt, in einem Gemenge verschiedener Substanzen, unter denen sich eine unbekannte Menge eines niederen Oxydes befindet, letzteres zu bestimmen, z. B. in einem käuflichen verunreinigten Eisenvitriol die Menge des darin vorhandenen Eisensalzes festzustellen etc.

Zinnoxydul oder Zinnchlorürlösungen lassen sich durch Chamäleon direct nicht sicher titriren. Wenn man dieselben aber mit einer überschüssigen Menge Eisenchlorid mischt, so wird ein entsprechender Theil des letzteren reducirt und dieses kann nun durch Titriren mit Chamäleon bestimmt werden.

107. Versuch: Man löst zwei gleiche Mengen Eisendraht (Clavierdraht) in zwei verschiedenen Porcellanschalen in Königswasser auf, dampft beide zur Entfernung der freien Säure im Wasserbade zur Trockne ein, löst dann die Rückstände wieder in Wasser, versetzt die eine Lösung mit der zu untersuchenden zinnchlorürhaltigen Lösung, erhitzt eine Zeit lang, versetzt beide Lösungen mit Schwefelsäure und titrirt beide mit Chamäleon aus.

Beobachtung: Zu der blos Eisenchlorid haltenden Lösung habe man x, zu der auch Zinnchlorür haltenden y CC. Chamäleon verbraucht.

Ergebniss: Durch die Differenz $x—y$ erhält man diejenige Menge Chamäleonlösung, welche dem Zinnchlorür entspricht, und da deren disponibler Sauerstoffgehalt bekannt ist, lässt sich mit Hülfe der Formel für die Umwandlung von Zinnchlorür in Zinnchlorid (oder Zinnoxydul in Zinnoxyd) die Menge des ersteren berechnen.

Es giebt aber noch eine umgekehrte Art indirecter Chamäleonanalyse, bei der man nicht, wie im letzteren Falle, ein niederes Oxyd des zu untersuchenden Körpers durch Einwirkung von Eisenchlorid in das höhere, sondern umgekehrt das höhere durch Einwirkung einer bekannten Menge von Eisenchlorür oder Eisenoxydulsalz in das niedere verwandelt. Hierher gehört z. B. die Bestimmung der Salpetersäure, welche Eisenoxydulsalz oder Eisenchlorür in Eisenoxydsalz resp. Eisenchlorid umwandelt.

108. Versuch: Man versetzt eine Flüssigkeit, welche eine unbekannte Menge freier Salpetersäure enthält, mit einer überschüssigen aber bekannten Menge von Eisenvitriol und freier Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden; dann titrirt man mit Chamäleon in bekannter Weise.

Beobachtung: Man notirt die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung.

Ergebniss: Da man weiss, wieviel Chamäleon zur Oxydation des in Anwendung gebrachten Eisenvitrioles nöthig gewesen war, und durch die eben angestellte Beobachtung gefunden hat, wie viel in der That nöthig war, so ergiebt sich aus der Differenz diejenige Menge Eisenvitriol, welche vor dem Titriren bereits durch die Salpetersäure in Eisenoxydsalz umgewandelt worden war.

§ 2. Jod gegen arsenigsaures und unterschwefligsaures Natrium.

Die Salzbilder können, wie die Versuche des 3. Cap. gezeigt haben, auf indirectem Wege niedere Oxyde in höhere verwandeln, wobei stets Wasserzersetzung stattfindet. Von Bedeutung für die Maassanalyse ist in dieser Beziehung das Verhalten des Jods gegen die oben genannten Salze. Auf unterschweflige Säure wirkt das Jod unter gewissen Umständen nach folgender Gleichung ein:

$$2J + 2S_2O_2 + H_2O = S_4O_5 + 2HJ,$$

d. h. das Wasser tritt seinen Wasserstoff an das Jod ab, welches zu Jodwasserstoffsäure wird, während der Sauerstoff sich mit 2 Mol. S_2O_2 zu einem neuen Molekül von der Formel S_4O_5 (Tetrathionsäure) verbindet.

Um diese Reaction zur Maassanalyse zu benutzen, muss man das Jod in freiem Zustande in Lösung haben und durch einige Tropfen Stärkelösung blau färben, dann titrirt man mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Kennt man die Menge des verbrauchten unterschwefligsauren Salzes ($S_2Na_2O_3 + 5H_2O$), so lässt sich mit Hülfe der obigen Gleichung das Jod berechnen.

Diese Analyse erlangt besonders dadurch praktischen Werth, dass das Jod aus seinen Haloidverbindungen durch freies Chlor abgeschieden wird, und daher kann sie zugleich als eine Methode zur Chlorbestimmung *(Chlorimetrie)* dienen. Hat man eine Lösung, welche bereits freies Chlor enthält, so versetzt man dieselbe mit überschüssiger Jodkaliumlösung, versetzt mit etwas Stärke und titrirt mit unterschwefligsaurem Natrium bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Da nun 127 Gewichtsthle. Jod durch 35,5 Gewichtsthle. Chlor abgeschieden werden, so lässt sich durch diese Zahlen das letztere berechnen.

Die Methode ist auch auf alle diejenigen Körper anzuwenden, welche unter gewissen Umständen freies Chlor geben, z. B. Braunstein, oder überhaupt Superoxyde, ferner die unterchlorigs. Salze (Bleichsalze) beim Erhitzen mit Salzsäure. In diesem Falle muss dem Titriren eine Destillation vorausgehen. Man bringt die zu untersuchende Mischung unter geeigneten Vorsichtsmassregeln mit überschüssiger Salzsäure in eine kleine Retorte und destillirt in eine Vorlage, welche eine conc. Lösung von überschüssigem Jodkalium enthält, so lange, bis man sicher ist, dass alles Chlor in die Vorlage übergegangen und dafür eine entsprechende Menge Jod aus dem Jodkalium im freien Zustande abgeschieden wird. Dann wird nach Zusatz von Stärkelösung in der angegebenen Weise titrirt und aus den erhaltenen Zahlen die Menge des frei gewordenen Chlors berechnet, woraus man wiederum den Gehalt der ursprünglichen Substanzen an disponiblem Chlor resp. Sauerstoff findet.

Auch zu der arsenigen Säure in alkalischer Lösung verhält sich Jod oxydirend nach der Gleichung

$$As_2O_3 + 4J + 2Na_2O = As_2O_5 + 4NaJ.$$

Bei dieser Reaction muss überschüssiges kohlensaures Natrium vorhanden sein. Ganz ebenso wirkt Chlor unter Entstehung von Chlornatrium und Arsensäure. Von besonders praktischer Bedeutung aber ist es, dass die arsenige Säure auch durch unterchlorige Säure vollständig oxydirt wird, wobei letztere durch ihre beiden Bestandtheile oxydirend wirkt:

$$As_2O_3 + Cl_2O + Na_2O = As_2O_5 + 2NaCl.$$

1 Mol. wasserfreie unterchlorige Säure hat somit denselben oxydirenden Effect wie 4 Atome J. Da die Bleichsalze (vgl. S. 199) ihre bleichende Wirkung ihrem Gehalte an unterchloriger Säure verdanken, so lässt sich ihr Bleichwerth durch arsenigsaures Natrium und Jod bestimmen.

Man versetzt die Lösung eines Bleichsalzes mit einer überschüssigen Menge von arsenigsaurem Natrium, deren Gehalt man durch Titriren mittels einer Jodlösung von bekanntem Titer kennt, und titrirt dann mit Jodlösung zurück. Aus der Differenz berechnet sich die Menge des Bleichsalzes. Auch dies ist eine Methode der Chlorimetrie.

§ 3. Allgemeine Bemerkungen über die Maassanalyse.

Zu einer jeden Maassanalyse gehört mindestens eine titrirte Flüssigkeit, z. B. zur Alkalimetrie eine Säure, zur Acidimetrie eine Alkalilösung. Zu anderen Bestimmungen, namentlich zu den in den letzten Paragraphen beschriebenen, sind zwei Flüssigkeiten erforderlich, welche auf einander gestellt sein müssen. An sich ist es ganz willkürlich, welchen Gehalt man den Maassflüssigkeiten giebt, doch dürfen dieselben weder zu concentrirt noch zu verdünnt sein. Im ersteren Falle würde man den Schluss der Reaction leicht überschreiten und im letzteren Falle müsste man mit zu grossen Flüssigkeitsmengen arbeiten. Friedr. Mohr hat die maassanalytischen Methoden sämmtlich unter ein System gebracht, welches darauf beruht, dass die Maassflüssigkeiten im Liter (in der Regel) 1 Mol. der betreffenden Substanz, in Grm. ausgedrückt, enthalten, und dass man ausserdem noch verdünntere Lösungen hat, welche dieselbe Menge in den 10fachen Flüssigkeitsmengen enthalten (Normallösungen und Zehntel-Normallösungen, (s. S. 156). Um mit Hülfe solcher Flüssigkeiten eine Maassanalyse auszuführen, hat man von der zu untersuchenden Substanz soviel abzuwägen, als den Moleculargewichte derselben, in Grammen ausgedrückt (oder einem entsprechenden aliquoten Theile dieser Menge) entspricht. Hierdurch erspart man alle Rechnung. Gesetzt man habe eine käufliche calcinirte Soda zu untersuchen. Das Moleculargewicht des trocknen kohlensauren Natriums, Na_2CO_3, ist 106. Wägt man sonach 106 Grm. ab, so würde man gerade 1 Liter Normal-Salpetersäure zur Neutralisation brauchen. Da man mit so grossen Mengen beim Titriren nicht zu arbeiten pflegt, so nimmt man den zehnten Theil, also 10,6 Grm. der zu untersuchenden Soda, wozu also 100 CC. Normal-Salpetersäure erforderlich wären. Man löst jene Menge in Wasser, titrirt und findet beispielsweise, dass man nicht 100, sondern nur 85,4 Normallösung und 9,3 Zehntellösung, zusammen also 86,33 CC. Normallösung gebraucht hat. Die Soda war also nicht rein, sondern enthielt nur, wie sich hieraus ohne alle Rechnung ergiebt, 86,33 p. c.

Diese Principien lassen sich für alle maassanalytischen Methoden durchführen.

§ 4. Repetition.

702. Wie stellt man mittels der Oxalsäure den Titer der Chamäleonlösung? 703. Wieviel Gramm krystallisirte Oxalsäure entsprechen 1 Liter Zehntel-Normal-Chamäleonlösung? 704. Wieviel disponiblen Sauerstoff enthält 1 Liter Zehntel - Normal - Chamäleon? 705. Wieviel jeder Cubikcentimeter? 706. Wie verfährt man bei der directen Chamäleonanalyse und wie bei der indirecten? 707. Welche Substanzen eignen sich für jene und welche für diese Methode?

708. Wie verhält sich unterschweflige Säure zu Jod? 709. Wie verhält sich arsenige Säure zu Jod und zu unterchloriger Säure?

Dritter Abschnitt.

Wasserstoffverbindungen (Hydrüre).

Einleitung.

Ausser den Oxyden, Sulphiden und Chloriden (Jodiden, Bromiden, Fluoriden) sind als besondere Classen binärer Verbindungen nur noch die Hydrüre von Bedeutung. Zwar bildet der Wasserstoff nicht wie die Elemente der Sauerstoff- und Halogengruppe mit allen übrigen Elementen wohl charakterisirte chemische Verbindungen, denn die der Metalle sind fast ganz ohne Bedeutung; dafür aber sind die Hydrüre der Metalloide sowohl ihrer Eigenschaften als auch ihrer atomistischen und volumetrischen Zusammensetzung wegen von ganz besonderem Interesse. Dieselben sollen nach folgenden vier Gruppen unterschieden werden:

1. *Hydrüre der Halogengruppe:* Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, Fluorwasserstoff (und Cyanwasserstoff).

2. *Hydrüre der Sauerstoffgruppe:* Wasser, Schwefelwasserstoff.

3. *Hydrüre der Stickstoffgruppe:* Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

4. *Hydrüre der Kohlenstoffgruppe:* Kohlenwasserstoff, Siliciumwasserstoff.

ERSTES CAPITEL.

Hydrüre der Halogengruppe.

§ 1. Chlorwasserstoff oder Salzsäure.

Chlorwasserstoff entsteht, wie früher (S. 78) gezeigt wurde, durch Vereinigung gleicher Volume Wasserstoff und Chlor.

$$\boxed{\mathrm{H}} + \boxed{\mathrm{Cl}}$$

Nun ist klar, dass zwar das Gewicht der Verbindung genau gleich der Gewichtssumme der beiden Bestandtheile sein muss, da die Gewichte unveränderliche Grössen sind, das Volum aber der Verbindung oder des Productes (Productvolum) braucht nicht nothwendig gleich der Summe der Volume beider Bestandtheile zu sein, denn es könnte im Augenblicke der Vereinigung eine Ausdehnung (Expansion) oder Zusammenziehung (Contraction) stattgefunden haben. Hierüber kann nur ein besonderer Versuch entscheiden.

109. Versuch: Man bringt in den geschlossenen Schenkel eines U-förmigen Rohres (Fig. 45) durch Quecksilber abgesperrt ein beliebiges nicht zu kleines Volum salzsauren Gases, füllt den offenen Schenkel mit flüssigem Natriumamalgam,



Fig. 45.



Fig 46.

Volumetrische Zusammensetzung der Salzsäure (nach HOFMANN).

verschliesst mit dem Finger und bringt durch Neigen das Amalgam mit dem Gas in Berührung. Dann stellt man das Rohr wieder aufrecht und misst das neue Volum des Gases, nachdem man das Quecksilberniveau in beiden Schenkeln ausgeglichen hat.

Beobachtung: Das neue Volum ist genau halb so gross als das ursprüngliche und zwar erweist sich das rückständige Gas als Wasserstoff (Fig. 46).

Ergebniss: Das salzsaure Gas ist durch Einwirkung des im Natriumamalgam enthaltenen Natriums zersetzt worden und zwar hat das Natrium das Chlor absorbirt nach der Gleichung:

$$\mathrm{HCl} + \mathrm{Na} = \mathrm{NaCl} + \mathrm{H}.$$

Da nun das Volum des rückständigen Wasserstoffs halb so gross ist, als das des salzsauren Gases, das Volum des verschwundenen Chlors aber, den früheren Versuchen zufolge, dem des Wasserstoffs

gleich sein muss, so folgt, dass sich beide Gase bei der Vereinigung weder expandirt noch contrahirt haben. Die Volumengleichung ist also:

$$\boxed{H} + \boxed{Cl} = \boxed{HCl}$$

Dies ist der experimentelle Beweis für die Volumconstitution des Chlorwasserstoffgases, der zufolge das Molekül desselben 2 Volum entspricht (vgl. S. 90).

Hieraus berechnet sich das Moleculargewicht HCl = 36,5 und das spec. Gew. = 1,2628 (die directe Bestimmung hat 1,25 ergeben, welcher Werth mit der berechneten Zahl hinreichend genau übereinstimmt); ferner das Gewicht eines Liters = 1,6352 Grm (vgl. S. 94).

§ 2. Andere Hydrosäuren.

Bromwasserstoff, BrH, ist wie der Chlorwasserstoff ein Gas und wird analog dem letzteren durch Zersetzung von Bromiden mittels starker Säuren erhalten (vgl. S. 152). Dieses Gas wird von Wasser in reichlichen Mengen absorbirt und giebt damit *wässrige Bromwasserstoffsäure*, analog der wässrigen Chlorwasserstoffsäure, einer rauchenden, stark sauren Flüssigkeit.

Jodwasserstoff, JH, wird ebenso durch Zersetzung von Jodiden mittels Schwefelsäure als Gas erhalten, von Wasser reichlich absorbirt und bildet damit *wässrige Jodwasserstoffsäure* in der Form einer an der Luft rauchenden stark sauren Flüssigkeit.

Fluorwasserstoff, FlH, aus den Fluoriden auf dieselbe Weise erhalten, giebt mit Wasser rauchende, stark saure *wässrige Fluorwasserstoffsäure* oder *Flusssäure* (vgl. S. 153).

Alle drei sind der Salzsäure in ihrer atomistischen Constitution ganz analog, ebenso in ihrer volumetrischen Zusammensetzung. Das Molekül aller Hydrosäuren entspricht also 2 Volumen.

Hieraus berechnen sich die specifischen Gewichte dieser Säuren wie folgt: HBr = 2,806 (gef. 2,731), HJ = 4,434 (gef. 4,43) und HFl = 0,693 (gef. 0,705); ferner die absoluten Gewichte von je ein Liter: HBr = 3,6288, HJ = 5,7344 und HFl = 0,896 Grm.

Cyanwasserstoffsäure oder **Blausäure**, H(CN) oder HCy. — *Cyan* ist ein zusammengesetztes Radical, entdeckt im Jahre 1815 von Gay-Lussac. Es besteht aus 1 Atom C und 1 Atom N, lässt sich aber nicht durch directe Vereinigung beider Elemente erzeugen, sondern nur auf indirectem Wege. Es ist in seinem chemischen Verhalten Metallen gegenüber den Halogenen ganz analog, indem es wie diese mit Metallen

salzähnliche Verbindungen giebt von der allgemeinen Formel RCy oder R(CN). Diese Verbindungen, *Cyanide* genannt, werden durch Oxysäuren ganz wie die Chloride etc. zersetzt, wobei eine Verbindung von Cyan und Wasserstoff, *Cyanwasserstoff* oder *Blausäure*, entweicht, z. B. $2KCy + SH_2O_4 = SK_2O_4 + 2HCy$.

Die Cyanwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem bittermandelartigen Geruch, erzeugt in grösserer Menge eingeathmet Husten, Schwindel und einen dumpfen langandauernden Kopfschmerz, von Wasser wird es absorbirt und giebt damit wässrige *Cyanwasserstoffsäure*, welche schon in geringen Mengen genossen oder dem Blute beigebracht einen schnellen Tod verursacht. Ebenso gefährlich sind die meisten Cyanide, z. B. Cyankalium, welche innerlich genommen durch Zersetzung freie Blausäure geben und auch äusserlich bösartige Geschwüre und Entzündung verursachen, wenn ihre Lösung auf wunde Stellen der Haut gebracht wird. Die volumetrischen Verhältnisse sind ganz analog denen der übrigen Hydrosäuren, indem sich gleiche Volume Cyangas und Wasserstoff ohne Condensation verbinden.

Das Molekül der Cyanwasserstoffsäure entspricht also ebenfalls 2 Volum. Hiernach ist das Moleculargewicht der Cyanwasserstoffsäure $= 12 + 14 + 1 = 27$ und daraus berechnet sich das spec. Gew. $= 0{,}935$ (gef. 0,936); ferner das absolute Gewicht von 1 Liter $= 1{,}2096$ Grm.

Das Cyan besitzt eine grosse Verbindungsfähigkeit, wie schon aus der Existenz der Cyanide hervorgeht. Ausser diesen giebt es noch Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod, alles heftig riechende äusserst giftige Substanzen. — Ferner hat es eine ausgesprochene Fähigkeit zu Bildung von Doppelcyaniden und zwar meistens solche mit einem Metall aus der Gruppe der Alkalien und der alkalischen Erden und einem schweren Metall. Folgende 2 mögen als die wichtigsten hier Erwähnung finden.

Kaliumeisencyanür, *Ferrocyankalium* oder *gelbes Blutlaugensalz*, $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ oder dualistisch $2(KCy)FeCy + 3H_2O$, entsteht, wenn man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Cyankalium versetzt, bis der anfangs entstandene gelbrothe Niederschlag (von Eisencyanür) sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst, aus welcher Lösung es durch Krystallisation erhalten werden kann. Im Grossen stellt man es durch Glühen stickstoffhaltiger Kohle (Blutkohle) mit Pottasche und Eisen dar. Dieses Salz bildet schöne, grosse, citronengelbe, wachsglänzend durchscheinende, wasserhaltige Krystalle, löst sich leicht in Wasser und giebt mit Eisenoxydulsalzen einen weissen, mit Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag *(Berliner Blau)*, welcher sich in Oxalsäurelösung leicht löst (blaue Tinte). Diese Reaction wird zur Erkennung der Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze benutzt (vgl. S. 209).

Kaliumeisencyanid, *Ferridcyankalium* oder *rothes Blutlaugensalz*, $K_6Fe_2Cy_{12}$ oder $3(KCy)Fe_2Cy_3$, entsteht aus dem vorigen, wenn man dessen wässrige Lösung mit Chlor oder Brom behandelt. Es bildet schöne, gelbrothe, glänzende Prismen,

löst sich leicht in Wasser und seine Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag (*Turnbulls Blau*), welcher im Aeussern dem Berliner Blau sehr ähnlich, aber anders zusammengesetzt ist, wie dieses.

Das Cyan verbindet sich auch mit Schwefel zu einer ternären Verbindung von der Zusammensetzung (CN)S oder CyS, *Schwefelcyan* oder *Rhodan* genannt, welche nur in Verbindungen (als zusammengesetztes ternäres Radical) existirt, sich wie ein Halogen verhält, indem es mit Metallen Rhodanide oder Schwefelcyanide und mit Wasserstoff Schwefelcyanwasserstoff- oder Rhodanwasserstoffsäure bildet. Das bekannteste Rhodanid ist das *Rhodankalium* oder *Schwefelcyankalium*, KCyS, dessen charakteristisches Verhalten zu Eisenoxydsalzen früher (S. 209) betrachtet wurde.

Hauptergebniss: Die Halogene verbinden sich mit Wasserstoff nach gleichen Volumen ohne Condensation zu Hydrosäuren. Aus zwei Elementarmolekülen entstehen also wiederum zwei binäre Moleküle.

§ 3. Repetition.

710. Weshalb kann man aus der volumetrischen Entstehung der Salzsäure noch keinen Schluss auf die Volumconstitution derselben ziehen? 711. Welches Volum besitzt 1 Molekül Salzsäure? 712. Was nennt man Volumgewicht eines gasförmigen Elementes oder einer gasförmigen Verbindung? 713. Von welchem Volumgewicht geht man dabei als Einheit aus? 714. Wie berechnet man mit Hülfe des Volumgewichtes das specifische Gewicht? 715. Wie gross ist das specifische Gewicht des Wasserstoffs? 716. Wie viel wiegt 1 Liter Luft, wie viel 1 Liter Wasserstoff? 717. Was ist ein Krith? 718. Wie berechnet man aus dem Volumgewicht eines Gases das absolute Gewicht eines Liters? 719. In welchem Verhältnisse stehen die Volumgewichte der Gase zu einander?

720. Welches sind die Formeln der Brom-, Jod- und Fluorwasserstoffsäure, und wie ist die volumetrische Zusammensetzung dieser Gase? 721. Welche physikalischen und chemischen Eigenschaften haben die Hydrosäuren überhaupt miteinander gemein?

722. Was ist Cyan und welches ist sein chemischer Charakter? 723. Wie ist die Formel und die volumetrische Constitution der Blausäure? 724. In wiefern verhält sie sich den übrigen Hydrosäuren analog? 725. Wie nennt man im Allgemeinen die Verbindungen des Cyans mit den Metallen? 726. Wie verhalten sich letztere zu starken Oxysäuren? 727. Welches sind die bemerkenswerthesten Doppelverbindungen des Cyans mit den Metallen? 728. Beschreibe dieselben! 729. Was ist Rhodan, und welche Analogie besitzt dasselbe mit den Halogenen?

ZWEITES CAPITEL.

Hydrüre der Sauerstoffgruppe.

§ 1. Wasser.

Die Zusammensetzung des Wassers wurde früher durch die Formel

$$\begin{matrix}\boxed{H} & & \\ & + & \boxed{O} \\ \boxed{H} & & \end{matrix}$$

ausgedrückt, da sich ergeben hatte, dass es bei der Elektrolyse in 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff zerfällt. Auch hier

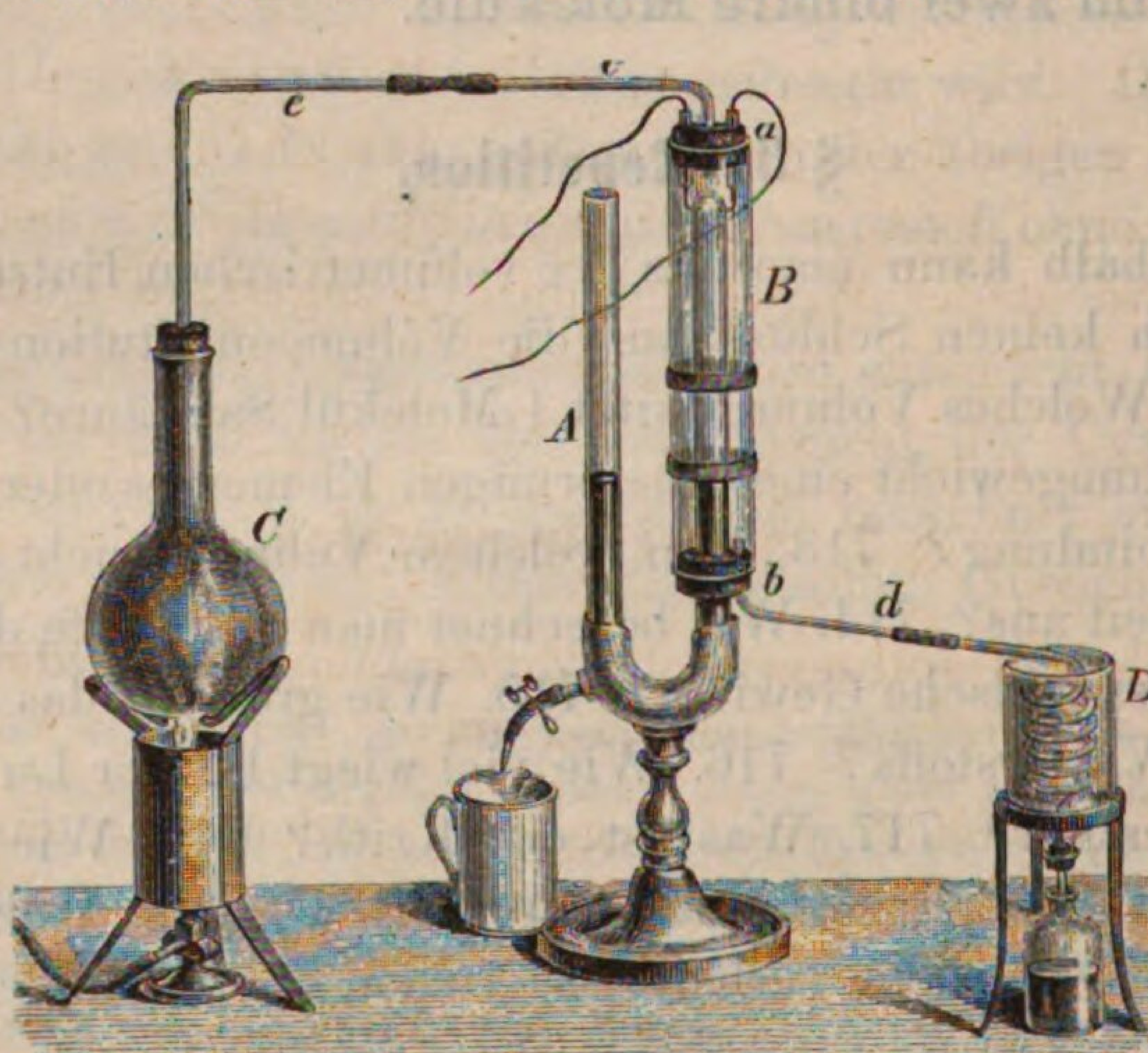


Fig. 47. Volumetrische Zusammensetzung des Wasserdampfes (nach HOFMANN).

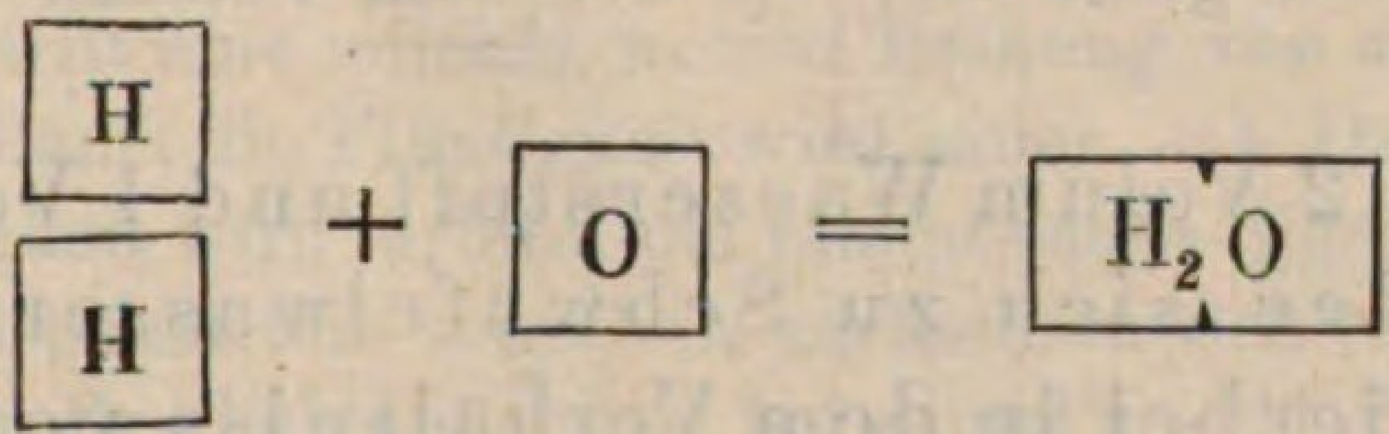
bleibt es nach diesem Versuche ebensogut wie bei der Salzsäure unentschieden, ob bei der Vereinigung beider Elemente eine Volumveränderung stattgefunden hat oder nicht. Man wird daher, um hierüber Auskunft zu erhalten, ebenfalls einen directen Versuch anstellen müssen. Ein solcher Versuch muss aber, da das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht dampfförmig ist, bei einer Temperatur über 100° ausgeführt werden.

110. Versuch: Der geschlossene Schenkel einer U-förmigen Röhre ist von einem Mantel B umgeben, welcher gestattet die Dämpfe einer über 100° siedenden Flüssigkeit durch den röhrenförmigen Zwischenraum, der zwischen ihm und dem Rohrschenkel bleibt, zu leiten und ausserhalb wieder durch D zu condensiren. In C entwickelt man die Dämpfe der betreffenden Flüssigkeit, Amylalkohol (Siede-

punkt 131°). Nachdem der geschlossene Schenkel ganz mit Quecksilber gefüllt ist, bringt man in ihn ein Gemenge aus 2 Volum Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff, nivellirt das Quecksilber in beiden Schenkeln und lässt den elektrischen Funken zwischen den Platindrahtenden hindurchschlagen (Fig. 47).

Beobachtung: Das Gas zieht sich zusammen und nachdem man wieder nivellirt hat, ergiebt sich eine Volumverminderung von $^1/_3$.

Ergebniss: 2 Volum Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff contrahiren sich also in dem Momente ihrer Verbindung zu Wasserdampf in dem Verhältniss von 3:2 oder mit anderen Worten, wenn die Gase unverbunden 3 Volume einnehmen, so nehmen sie verbunden nur 2 Volume ein. Dies wird durch folgendes Schema ausgedrückt:



Dies ist der experimentelle Beweis für die Volumconstitution des Wasserdampfes, der zufolge das Molekül desselben zwei Volumen entspricht. Hieraus berechnet sich das spec. Gewicht des Wasserdampfes (bezogen auf Luft) = 0,6237 (gef. 0,622).

§ 2. Schwefelwasserstoff.

a. Entstehung und volumetrische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff wird dargestellt, indem man ein Schwefelmetall aus der Eisengruppe, z. B. Schwefeleisen, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt:

$$2HCl + FeS = FeCl_2 + H_2S$$
$$SH_2O_4 + FeS = SFe_2O_4 + H_2S.$$

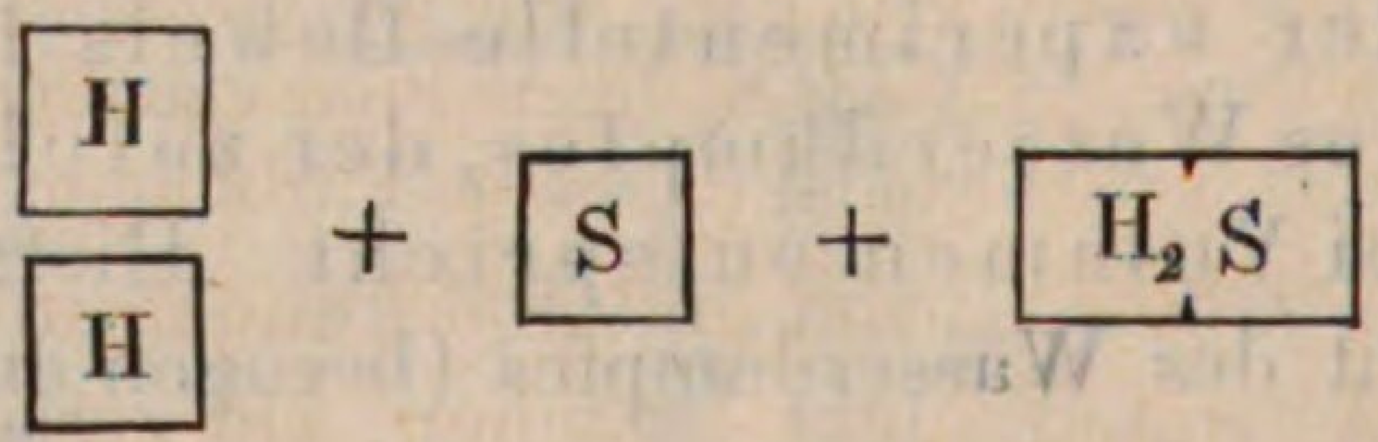
Vergleicht man diese Reactionen mit der Einwirkung derselben Säuren auf die betreffende Sauerstoffverbindung des Eisens (Eisenoxydul)

$$2HCl + FeO = FeCl_2 + H_2O$$
$$\text{oder } SH_2O_4 + FeO = SFeO_4 + H_2O,$$

so erweisen sich beide als durchaus analog, mit dem einzigen Unterschiede, dass sowohl in dem Anfangsproducte, wie auch in dem Endproducte O an der Stelle von S zu finden ist. In der That stimmt die Formel des Wassers mit der des Schwefelwasserstoffs äusserlich ganz überein: H_2O und H_2S.

Allein hierauf bleibt die Analogie nicht beschränkt, auch in ihrer volumetrischen Zusammensetzung sind beide Verbindungen vollkommen ähnlich. Erhitzt man in einem geeigneten Apparat etwas Zinn in Schwefelwasserstoff, so verwandelt sich das Metall in Schwefelzinn, wobei das Volum des Gases nicht abnimmt. Daraus folgt, dass in dem Schwefelwasserstoffgase Schwefel und Wasserstoff so verdichtet sind, dass beide nach der Vereinigung nicht mehr Raum einnehmen als der Wasserstoff allein. Da man nun weiss, wie viel Gewichtstheile Schwefel mit der betreffenden Wasserstoffmenge verbunden sind, und auch das specifische Gewicht des Schwefeldampfes kennt, so lässt sich daraus das Volum derjenigen Menge Schwefeldampf finden, welche in dem zersetzten Volum Schwefelwasserstoff vorhanden war. Die Rechnung ergiebt, dass dies Volum halb so gross ist, als das des übriggebliebenen Wasserstoffs, welches, wie der Versuch zeigt, ebenso gross ist, wie der zum Versuch verwandte Schwefelwasserstoff.

Ergebniss: 2 Volum Wasserstoff und 1 Volum Schwefeldampf verbinden sich zu Schwefelwasserstoff und verdichten sich hierbei in dem Verhältniss von 3 : 2:



Endlich berechnet sich hiernach das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs (bezogen auf Luft) = 1,178 (gef. 1,129).

Hauptergebniss: Die Metalloide der Sauerstoffgruppe verbinden sich mit Wasserstoff in dem volumetrischen Verhältniss von 1 : 2 und erleiden dabei eine Contraction im Verhältniss von 3 : 2. Aus 3 Elementarmolekülen entstehen daher im Augenblick der Verbindung nur 2 binäre Moleküle.

§ 3. Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs.

Die wichtigsten derselben sind bereits früher (S. 58) angegeben. Vom Wasser wird er absorbirt und giebt *Schwefelwasserstoffwasser*, welches den unangenehmen Geruch des Gases besitzt.

a. Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sauerstoff und Halogene.

Der Schwefelwasserstoff ist brennbar. Er brennt mit blauer Flamme und giebt dabei schweflige Säure und Wasserdampf ab, bei langsamer Verbrennung aber bleibt der Schwefel unoxydirt. Dies tritt unter Anderem ein, wenn man Schwefelwasserstoff mit Wasser

längere Zeit in offenen Gefässen stehen lässt, wobei sich Schwefel abscheidet und der Geruch verschwindet.

$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Ganz analog verhalten sich auch die Halogene.

111. Versuch: **a.** In stark mit Chlor gesättigtes Wasser wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. — **b.** Man giesst Brom in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis auf den Boden des Gefässes. — **c.** Man vertheilt Jod in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hinein. — **d.** Man löst Jod in Jodkalium auf, färbt die Lösung durch etwas Stärkelösung blau und leitet Schwefelwasserstoff hinein.

Beobachtung: **a.** Das erst grüne Chlorwasser verliert allmälig seine Färbung und dafür tritt eine milchig weisse Trübung von ausgeschiedenem feinvertheilten Schwefel auf; die Flüssigkeit wird sauer. — **b.** Das Brom verschwindet allmälig, die Flüssigkeit wird farblos und nimmt saure Eigenschaften an. Dabei erscheint sie von suspendirtem sehr fein zertheilten Schwefel milchig weiss getrübt. — **c.** Dieselben Erscheinungen wie bei **a.** und **b.** — **d.** Die Flüssigkeit bleibt eine Zeit lang blau, nur mischt sich der Farbe die blassgelbe des feinvertheilten suspendirten Schwefels bei. Sobald die letzte Spur von Jod durch den Schwefelwasserstoff beseitigt ist, verschwindet die blaue Färbung momentan.

Ergebniss: Chlor, Brom und Jod können in wässriger Lösung neben Schwefelwasserstoff nicht bestehen, sie zersetzen diesen sofort nach den Gleichungen:

$$H_2S + 2Cl = 2HCl + S$$
$$H_2S + 2Br = 2HBr + S$$
$$H_2S + 2J = 2HJ + S$$

d. h. es entstehen durch Einwirkung dieser Halogene auf Schwefelwasserstoff die entsprechenden Hydrosäuren: Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff. Dies ist also eine Methode zur Darstellung der Hydrosäuren aus freien Halogenen, welche namentlich für Brom- und Jodwasserstoffsäure praktisch verwerthbar ist, während man die Chlorwasserstoffsäure bekanntlich auf andere Weise leichter gewinnen kann.

b. Schwefelwasserstoff als Reductionsmittel.

Da der Schwefelwasserstoff sich in Berührung mit freiem Sauerstoff leicht zersetzt (oxydabel ist), so lässt sich vermuthen, dass er auch in Berührung mit Oxyden durch Wechselzersetzung auf indirectem Wege Oxydation erleiden werde. Es findet dies in der That in sehr vielen Fällen statt und zwar erstreckt sich die Oxydation hierbei mit ganz einzelnen Ausnahmen immer nur auf den Wasserstoff, während der Schwefel entweder frei auftritt oder sich, wenn er in der Lösung ein geeignetes Object findet, mit demselben verbindet.

112. Versuch: In einen Ballon leitet man von der einen Seite Schwefelwasserstoff, von der anderen schweflige Säure, dargestellt durch Einwirkung heisser Schwefelsäure auf Kupfer (Fig. 48).

Beobachtung: Der Ballon erfüllt sich bald mit dicken gelblichen Wolken, aus denen sich an den Wänden ein gelber feuchter Absatz bildet, welcher sich als feinpulveriger abgeschiedener Schwefel, gemischt mit Wasser, erweist.

Ergebniss: Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zersetzen sich gegenseitig unter Entstehung von freiem Schwefel und Wasser:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S.$$

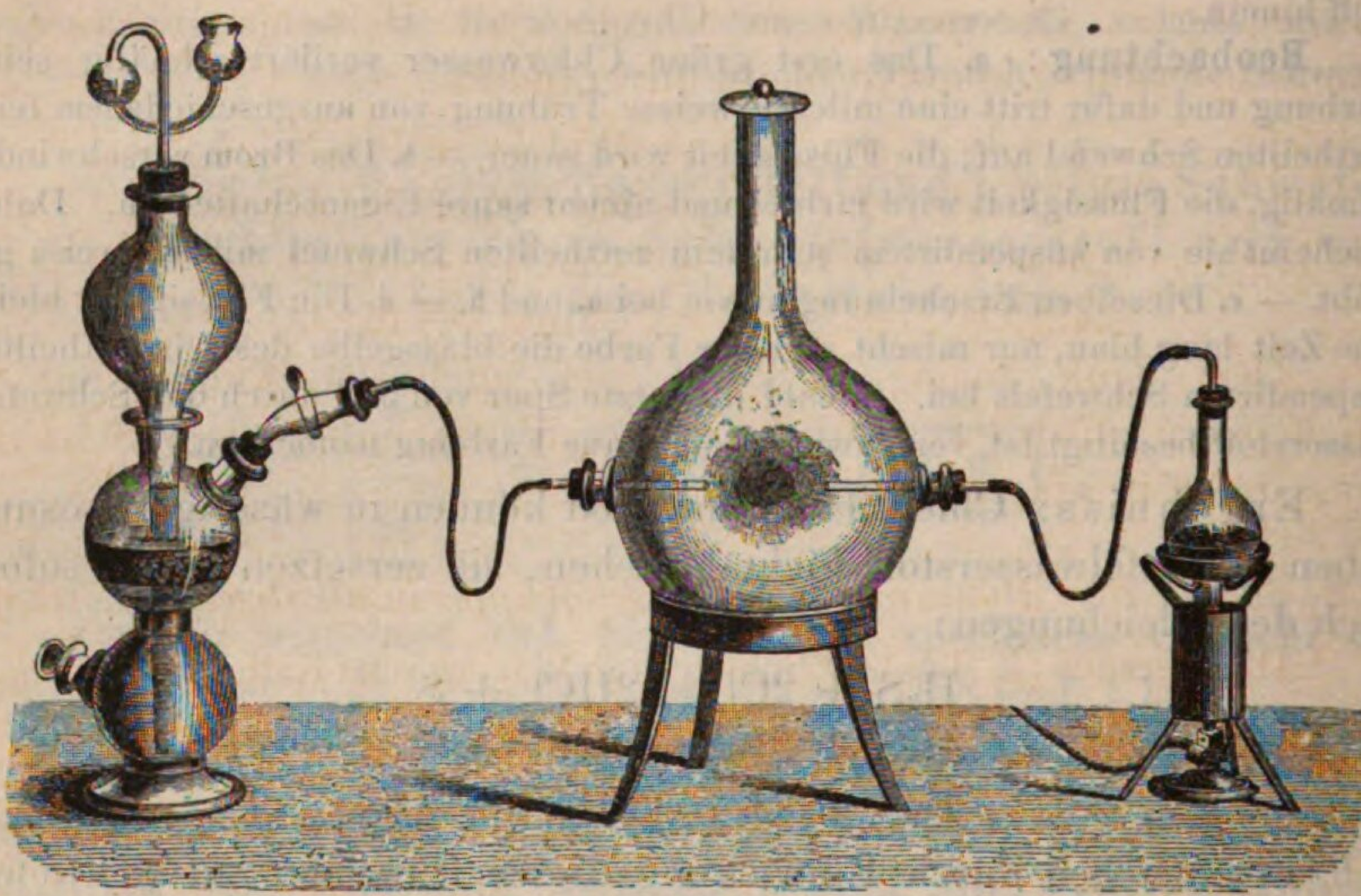


Fig. 48. **Reduction der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff.**

c. Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu den wässrigen Lösungen der Metalle.

Hier zeigen sich gewisse Verschiedenheiten je nach den Metallgruppen und nachdem man die Einwirkung in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit vor sich gehen lässt.

1. *Metalle der Aluminium- und Eisengruppe in saurer Lösung.*

113. Versuch: a. Eine stark angesäuerte Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. — b. Chromsaures Kalium wird in Wasser gelöst, durch überschüssige Schwefelsäure Chromsäure in freiem Zustande abgeschieden und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. — c. Uebermangans. Kalium wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und ebenfalls durch Schwefelwasserstoff gesättigt. — d. Eine wässrige Lösung von Zinkvitriol wird mit Schwefelsäure angesäuert und ebenso behandelt.

Beobachtung: a. Die hochgelbe Farbe der Eisenchloridlösung verschwindet ganz, die Flüssigkeit wird milchig trüb durch ausgeschiedenen feinvertheilten

Schwefel. Eine Probe mit Rhodankalium ergiebt nach völliger Sättigung die Abwesenheit jeder Spur von Eisenchlorid. — **b.** Die blutrothe Farbe der Chromsäuremischung geht allmälig in Grün über und die Flüssigkeit erscheint auch hier milchig getrübt durch den ausgeschiedenen Schwefel. — **c.** Die dunkelviolette Farbe der Uebermangansäure verschwindet vollständig, die Lösung ist farblos und erscheint milchig getrübt durch ausgeschiedenen Schwefel. — **d.** Die Zinklösung bleibt unverändert.

Ergebniss: Gewisse höhere Oxyde oder Chloride und Säuren der Eisengruppe werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt und zwar wird Eisenoxyd zu Eisenoxydul, Eisenchlorid zu Eisenchlorür, Chromsäure zu Chromoxyd, Uebermangansäure zu Manganoxydul; Zinkoxyd bleibt unverändert.

$$FeCl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$
$$(3SO_2)Fe_2O_6 + H_2S = 2SFeO_4 + SH_2O_4 + S$$
$$2CrO_3 + 3H_2S = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3S$$
$$Mn_2O_7 + 5H_2S = 2MnO + 5H_2O + 5S$$

Dem Zink analog verhalten sich auch das Aluminiumoxyd, Nickeloxyd, Cobaltoxyd und Uranoxyd gegenüber dem Schwefelwasserstoff in saurer Lösung indifferent.

2. *Metalle der Aluminium- und Eisengruppe in alkalischer Lösung.*

114. Versuch: a. Man löst Zinkvitriol in Wasser, setzt Kali oder Ammoniak hinzu, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder löst, dann leitet man Schwefelwasserstoff ein. — **b.** Man versetzt eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid mit Ammoniak, bis sich eine kleine Menge Eisenoxyd als Niederschlag abgeschieden hat, und leitet Schwefelwasserstoff ein. — **c.** Kohlensaures Manganoxydul wird in verdünnter Essigsäure gelöst, so dass noch etwas von dem Salz ungelöst bleibt. Die filtrirte Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Ammoniak, bis eine leichte Trübung auftritt, dann sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff.

Beobachtung: a. In der klaren Zinklösung entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich nach dem Abfiltriren und Aufgiessen einer verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoffentwicklung als Schwefelzink erweist. — **b.** Die dunkelrothbraune, Eisenoxyd enthaltende Lösung giebt sogleich einen dicken, tiefschwarzen Niederschlag von Schwefeleisen. — **c.** In der Manganoxydullösung entsteht ein fleischrother Niederschlag von Schwefelmangan.

Ergebniss: Die alkalischen Lösungen mehrerer Metalle aus der Eisengruppe werden durch Schwefelwasserstoff nicht nur reducirt, sondern zugleich in Schwefelmetalle verwandelt; der Schwefel tritt also hierbei nicht wie in der sauren Lösung frei auf, sondern verbindet sich sogleich mit dem Metall, während der Sauerstoff desselben ganz an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes tritt:

$$Fe_2Cl_6 + 3H_2S + 3K_2O = Fe_2S_3 + 6KCl + 3H_2O$$
$$SZnO_4 + H_2S + K_2O = ZnS + SK_2O_4 + H_2O \text{ etc.}$$

Diese Gleichungen zeigen, dass die durch Reduction der Metalle disponibel werdende Säure sich sogleich mit dem zugesetzten Alkali zu einem Salze neutralisirt und deshalb nicht wieder rückwärts auf die entstandenen Sulphide wirken kann. Wäre das Alkali nicht vorhanden oder gar wie bei der vorletzten Versuchsreihe überschüssige Säure zugesetzt worden, so könnten die Schwefelmetalle deshalb nicht entstehen, weil sämmtliche der Eisengruppe angehörenden Schwefelmetalle in stärkeren Säuren löslich sind.

Von den übrigen Salzen der Eisengruppe verhalten sich ebenso die des Nickels, Cobalts und Urans, dagegen bleiben die Lösungen der Aluminiumoxyd- und Chromoxydsalze ungeschwefelt.

Aus Lösungen von Aluminium- und Chromoxydsalzen werden auch in alkalischer Lösung keine Schwefelmetalle niedergeschlagen, vielmehr scheiden sich nach vollständiger Sättigung des überschüssigen Alkalis mit Schwefelwasserstoff die Oxyde unverändert ab.

3. *Metalle der Zinn- und Bleigruppe in saurer Lösung.*

115. Versuch: Man bereitet Lösungen von Zinnchlorür, Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, salpetersaures Silber, salpeters. Blei, Quecksilberchlorid, schwefels. Kupfer und schwefels. Cadmium und säuert dieselben stark an. Die Bleilösung muss stark verdünnt sein und kann dann mit Salzsäure angesäuert werden. Die Silberlösung dagegen muss (in stark verdünntem Zustande) mit Schwefelsäure angesäuert werden. Dann leitet man Schwefelwasserstoff hindurch.

Beobachtung: In allen Fällen erhält man Niederschläge und zwar

in der	Zinnchlorürlösung	einen	braunen	Niederschlag	von	Zinnsulphür
„ „	Zinnchloridlösung	„	gelben	„	„	Zinnsulphid
„ „	Platinlösung	„	schwarzbr.	„	„	Schwefelplatin
„ „	Goldlösung	„	„	„	„	Schwefelgold
„ „	Silberlösung	„	schwarzen	„	„	Schwefelsilber
„ „	Bleilösung	„	„	„	„	Schwefelblei
„ „	Quecksilberlösung	„	„	„	„	Schwefelquecksilber
„ „	Kupferlösung	„	„	„	„	Schwefelkupfer.
„ „	Cadmiumlösung	„	gelben	„	„	Schwefelcadmium.

Ergebniss: Bei den Metallen aus der Bleigruppe erfolgt also in saurer Lösung eine Schwefelung, was sich daraus erklärt, dass die Sulphide dieser Metalle in verdünnten Säuren unlöslich sind. Die Reactionen werden hier durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

$$SnCl_2 + H_2S = SnS + 2HCl$$
$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4HCl$$
$$SCuO_4 + H_2S = CuS + SH_2O \text{ etc.}$$

Anmerkung: Auch einige Metalloide lassen sich aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulphide niederschlagen: das Arsen und das Antimon.

116. Versuch: a. Man löst arsenige Säure durch Kochen in nicht zu ver-

dünnter Salzsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. — b. Antimonchlorid wird mit starker Salzsäure verdünnt und ebenfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Beobachtung: In beiden Fällen entsteht ein Niederschlag: a. gelb, b. orange.

Ergebniss: Die Zersetzung erfolgt hier nach den Gleichungen:

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$$
$$2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10HCl$$

4. *Metalle der Kalium-, Magnesium- und Calciumgruppe.*

Alle Salze der hierher gehörigen Metalle, welche starke Säuren enthalten, verhalten sich dem Schwefelwasserstoff gegenüber indifferent: Das Gas geht unverändert durch die Lösung hindurch. Nur die kohlensauren Salze und die freien Basen werden geschwefelt (hierher gehören auch die Ammoniumoxydsalze sowie die wässrige Ammoniakflüssigkeit).

117. Versuch: a. Kohlensaures Kalium oder kohlens. Natrium werden in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. — b. Kali- oder Natronlauge werden ebenso behandelt. — c. Endlich wird wässrige Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Beobachtung: a. Aus der Lösung entwickelt sich Kohlensäure in feinen Blasen, die Flüssigkeit bleibt klar. — b. der Schwefelwasserstoff wird absorbirt und die Flüssigkeit zeigt anscheinend gar keine Veränderung. — c. Der Schwefelwasserstoff wird absorbirt und die Flüssigkeit, anfangs farblos, wird durch lange fortgesetztes Einleiten gelb.

Ergebniss: In allen drei Fällen ist der Schwefelwasserstoff mit den Basen in Wechselwirkung getreten: es haben sich Schwefelmetalle gebildet, welche aber, da sie löslich sind, keinen Niederschlag geben, sondern in der Flüssigkeit gelöst bleiben, die Reactionen sind:

$$K_2CO_3 + 2H_2S = 2KHS + CO + H_2O$$
$$NaHO + H_2S = NaHS + H_2O$$
$$AmHO^* + H_2S = AmHS + H_2O$$

Die resultirenden Flüssigkeiten sind also Lösungen ternärer Verbindungen von der allgemeinen Formel MHS, welche man, da sie den gewöhnlichen Hydraten oder Oxybasen (Oxydhydraten) analog sind, *Sulphhydrate* nennt, also Kaliumsulphhydrat, Natriumsulphhydrat, Ammoniumsulphhydrat. Alle diese Lösungen reagiren alkalisch. Die Lösungen der Oxyde aus der Magnesium- und Calciumgruppe verhalten sich ganz analog. Es entstehen Sulphhydrate von der allgemeinen Formel $M''H_2S_2$, welche den Oxydhydraten derselben Metalle entsprechen: Magnesium-, Calcium-, Barium-, Strontiumsulphhydrat.

* Vgl. über die Bedeutung dieser Formel S. 135, 142 und 147.

Ausser den Sulphhydraten, welche den Oxydhydraten entsprechen, giebt es von allen hier behandelten Metallen Sulphide, welche den wasserfreien Oxyden entsprechen: M'_2S resp. $M''S$, z. B. Kaliumsulphid, K_2S, Calciumsulphid, Ca_2S etc. Endlich ist zu bemerken, dass der Schwefel mit den Metallen der Kaliumgruppe (einschliesslich dem Ammonium), sowie mit denen der Calciumgruppe noch höhere Sulphurete giebt, welche auf M'_2 resp. M'' mehr als 1 Atom enthalten. Solche können auf verschiedene Weise erhalten werden, z. B. die des Ammoniums durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniakflüssigkeit (*Schwefelammonium* = Am_2S; Gelbfärbung derselben), durch Auflösung von Schwefel in den alkalischen Sulphhydraten oder durch Stehen derselben an der Luft etc.

d. Anwendung des Schwefelwasserstoffes und des Schwefelammoniums in der Analyse.

Das auffallend verschiedene Verhalten der Metalllösungen gegen Schwefelwasserstoff kann mit Vortheil zur Trennung verschiedener nebeneinander in einer Lösung enthaltenen Metalle (denen sich noch das Arsen und Antimon beigesellen) benutzt werden. Die Metalle theilen sich diesem Reagens gegenüber in drei natürliche Gruppen:

1. Metalle, die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.
2. Metalle, die sich nur aus alkalischen Lösungen (theilweise auch aus neutralen) niederschlagen lassen.
3. Metalle, welche weder aus sauren noch aus alkalischen Lösungen in Form eines unlöslichen Niederschlages abzuscheiden sind.

Die zur ersten Gruppe gehörenden Metalle (und Metalloide) lassen sich wieder in zwei Unterabtheilungen bringen:

a) solche, welche in alkalischen Sulphidlösungen (Schwefelammonium) löslich sind.

b) solche, die darin unlöslich sind.

Aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar.		Aus neutraler oder alkalisch. Lösung durch Schwefelammonium als Sulphide fällbar.	Weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium als Sulphide fällbar.
Niederschlag in Schwefelammonium unlösl.	Niederschlag in Schwefelammonium lösl.	Eisen, Cobalt, Nickel } schwarz. Mangan, fleischroth. Zink, weiss.	Calcium. Barium. Strontium. Magnesium. Kalium. Natrium.
Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer } schwarz.	Zinnoxydul, braun. Zinnoxyd, gelb. Gold, Platin } schwarzbraun.		

Näheres hierüber lehrt die analytische Chemie.

Hauptergebniss: Der Schwefelwasserstoff übt auf die Sauerstoff- und Haloidverbindungen der allermeisten Elemente eine reducirende Wirkung aus, wobei sich Wasser resp. Hydrosäuren bilden, während sich der Schwefel in gewissen Fällen frei abscheidet, in anderen mit dem Radical der Oxyde resp. Haloide verbindet.

§ 4. Repetition.

730. Wodurch unterscheiden sich die Hydrüre der Sauerstoffgruppe ihrer Constitution nach von denen der Halogengruppe? 731. Durch welchen Versuch beweist man die Volumconstitution des Wasserdampfes? 732. Auf welche Art lässt sich die Volumconstitution des Schwefelwasserstoffes nachweisen?

733. Wie verhält sich der Schwefelwasserstoff zu freiem Sauerstoff und zu Halogenen? 734. Wie stellt man unter Vermittelung des Schwefelwasserstoffes Brom- und Jodwasserstoffsäure dar? 735. Wie reagiren Schwefelwasserstoff und schweflige Säure aufeinander? 736. Weshalb kann überhaupt der Schwefelwasserstoff als Reductionsmittel dienen?

737. Wie verhalten sich im Allgemeinen die Oxydsalze und die Säuren der Eisengruppe gegen Schwefelwasserstoff a) in sauer, b) in neutraler oder alkalischer Lösung? 738. Wie reagiren im Besonderen auf Schwefelwasserstoff a) in saurer Lösung: Eisenoxydsalze, Eisenoxydulsalze, Manganoxydsalze, Zinkoxydsalze, Aluminiumoxydsalze, Uebermangansäure, Chlorsäure; b) in neutraler oder alkal. Lösung: Eisenoxyd- oder oxydulsalze, Zinkoxydsalze, Manganoxydsalze, Chrom- und Aluminiumoxydsalze, Nickel- und Cobaltoxyd- und oxydulsalze? 739. Weshalb kann sich in den sauren Lösungen aller dieser Salze kein Schwefelmetall bilden? 740. In welchen der vorhergenannten Fälle scheidet sich bei der Reaction von Schwefelwasserstoff reiner Schwefel aus den Lösungen ab, in welchen Fällen nicht?

741. Welches Verhalten zeigen im Allgemeinen die Salze der Zinn- und Bleigruppe gegen Schwefelwasserstoff in saurer Lösung? 742. Welche Reactionen geben insbesondere die einzelnen diesen Gruppen angehörenden Metalle? 743. Bei welchem Metalle zeigt sich ein Unterschied im Verhalten der Oxydul- und Oxydsalze resp. der Chlorüre und Chloride? 744. Warum kann sich überhaupt in den sauren Lösungen aller dieser Metalle ein Niederschlag von Schwefelmetall bilden?

745. Wie reagirt der Schwefelwasserstoff auf Lösungen der Salze

aus der Kalium-, Magnesium- und Calciumgruppe, und zwar a) der mit starken, b) der mit schwachen Säuren (Kohlensäure)? 746. Was bildet sich, wenn Schwefelwasserstoff auf Kali- und Natronlösung, Ammoniakflüssigkeit und Kalkhydrat einwirkt? 747. Durch welche Formeln lassen sich diese Reactionen ausdrücken? 748. Wie nennt man die hierbei entstehenden schwefelhaltigen Verbindungen? 749. Mit welchen Sauerstoffverbindungen sind dieselben analog? 750. Wie reagiren sie? 751. In welche Gruppen theilen sich die Metalle nach ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff in saurer oder alkalischer Lösung? 752. Wie lässt sich dieses Verhalten in der chemischen Analyse verwerthen?

DRITTES CAPITEL.

Hydrüre der Stickstoffgruppe.

§ 1. Ammoniak.

a. Natur und volumetrische Zusammensetzung des Ammoniaks.

Das Ammoniak ist ein brennbarer Körper, doch entzündet es sich nur, wenn es unter geeigneten Umständen mit Sauerstoff zusammenkommt.

118. Versuch: In einen Ballon bringt man etwas starke Ammoniakflüssigkeit und erhitzt zum Sieden. Dann leitet man durch ein passend gebogenes Rohr Sauerstoff hinein (Fig. 49). Hierauf hält man einen brennenden Spahn an die Mündung des Ballons.

Beobachtung: Es tritt eine schwache Explosion ein und sogleich erscheint an der Mündung des Glasrohres eine grünlich gelbe Flamme, welche, so lange noch Ammoniak aus der Flüssigkeit entweicht und Sauerstoff zugeleitet wird, ruhig fortbrennt.



Fig. 49.
Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak.

Ergebniss: Ammoniakdämpfe mit Sauerstoff gemischt explodiren; bei ruhigem Einströmen aber von Sauerstoff in zuvor durch die Explosion entzündete Ammoniakdämpfe geht die Oxydation ohne Explosion von Statten (umgekehrte Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak).

119. Versuch: Man bringt in denselben Ballon, nachdem man Sauerstoff durch die Ammoniakflüssigkeit geleitet hat, eine vorher erhitzte Spirale von Platindraht.

Beobachtung: Die Spirale kommt in der Gasatmosphäre des Kolbens zum Glühen, während sich zuerst weisse Nebel und dann rothe Dämpfe um sie herum entwickeln. Wenn man jetzt das Ammoniak erhitzt, bis das Gas in grossen Blasen entweicht, so tritt, wenn man fortfährt, Sauerstoff einzuleiten, eine Entzündung des Gasgemenges unter lebhafter Explosion ein.

Die rothen Dämpfe sind das Zeichen des Auftretens einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffes. Dies ist salpetrige Säure. Es findet daher bei der langsamen Verbrennung des Ammoniaks in Sauerstoff folgende Reaction statt:

$$2H_3N + 6O = N_2O_3 + 3H_2O.$$

Das zuerst beobachtete Auftreten der weissen Nebel rührt daher, dass sich die salpetrige Säure mit Ammoniak zu salpetrigsaurem Ammoniak verbindet. Später, wenn die salpetrige Säure im Ueberschuss vorhanden ist, verschwinden diese Nebel und die Explosion findet erst statt, nachdem grössere Mengen von Ammoniakgas durch Kochen entwickelt worden sind.

Ergebniss: Bei der langsamen Verbrennung von Ammoniak entsteht also ausser Wasser eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs und da alle niederen Sauerstoffverbindungen dieses Elementes, (mit Ausnahme von Stickoxydul) in Berührung mit Sauerstoff und Wasser schliesslich zu Salpetersäure werden (vgl. S. 193), so ist die langsame Verbrennung des Ammoniaks eine Quelle zur Entstehung von Salpetersäure.

Dieser Process ist für das Verhalten der Stickstoffverbindungen in der Natur von ungemeiner Wichtigkeit. Denn da durch die Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Verbindungen immer Ammoniak entsteht (s. u.) und der Sauerstoff mit demselben im porösen Erdreiche in steter Verbindung ist, so bildet sich in dem Ackerboden aus den faulenden Resten der organischen Gebilde ununterbrochen Salpetersäure, welche wieder zur Ernährung der Pflanzen dient (Nitrification der Ackererde s. Salpeter S. 167).

Die volumetrische Constitution des Ammoniaks lässt sich nur auf Umwegen darthun. Man findet, dass sich 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff verbinden, wobei eine solche Contraction stattfindet, dass das dadurch entstehende Ammoniakgas nur 2 Volumen einnimmt:

$$\left.\begin{array}{c}\boxed{H}\\ \boxed{H}\\ \boxed{H}\end{array}\right\} + \boxed{N} = \boxed{H_3 N}$$

Hieraus berechnet sich das spec. Gewicht des Ammoniakgases = 0,589 (gef. 0,593) und 1 Lit. Ammoniak wiegt 0,7616 Grm.

b. Entstehung und Eigenschaften des Ammoniaks.

Das Ammoniak lässt sich durch directe Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff nicht erzeugen, allein indirecte Entstehungsweisen giebt es mehrere. So entsteht es z. B., wenn man Salpetersäure mit Wasserstoff in statu nascendi in Berührung bringt.

120. Versuch: a. Man bringt gepulvertes Zink in eine verdünnte Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, dampft das Reactionsproduct im Wasserbade ein, übersättigt den Rückstand mit Kalilauge, erhitzt und prüft das entweichende Gas durch den Geruch, durch darüber gehaltenes Lackmuspapier oder durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab. — b. Man bringt Zink (besser Zink und Eisen) in mässig concentrirte Kalilauge, setzt eine Lösung von salpetersaurem Kalium hinzu und erhitzt. Das entweichende Gas prüft man in der eben beschriebenen Weise.

Beobachtung: In beiden Fällen ergiebt die Prüfung unzweifelhaft, dass sich aus den Flüssigkeiten reichliche Mengen Ammoniak entwickeln.

Ergebniss: Das Ammoniak kann nur aus der Salpetersäure entstanden sein und zwar durch Einwirkung des in beiden Fällen frei werdenden Wasserstoffes nach der Gleichung

$$HNO_3 + 8H = H_3N + 3H_2O.$$

Wassertoff in statu nascendi verwandelt also die Salpetersäure (auch wenn diese an Basen gebunden ist) in Ammoniak.

Am gewöhnlichsten und häufigsten aber entsteht das Ammoniak durch Zersetzung organischer, stickstoffhaltiger Substanzen und zwar ebensowohl bei der Fäulniss als auch bei der trocknen Destillation und dem Glühen solcher Substanzen mit dem Hydrate einer alkalischen Base, z. B. Natron oder ein Gemenge von Natron und Kalk. In den beiden ersten Fällen wird der Wasserstoff durch die organische Substanz selbst geliefert, in dem letzten durch das Hydratwasser der Base.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von durchdringendem Geruch und ätzendem Geschmack. Spec. Gewicht s. o. Es ist irrespirabel und lässt sich durch starke Kälte oder starken Druck zu einer Flüssig-

keit verdichten. Von Wasser wird es stark absorbirt (bei 10° 1:670 Volum) und bildet das wässrige Ammoniak *(Aetzammoniak, Liquor Ammonii caustici)* oder *Ammoniakflüssigkeit*. Je reicher diese an Ammoniakgas ist, desto geringer wird ihr specifisches Gewicht. Gesättigte Ammoniakflüssigkeit enthält ca. 28 p. c. (dem Gewichte nach) NH_3 und ihr spec. Gewicht beträgt 0,892.

c. Das Ammoniak als Base.

Dass das Ammoniak basische Eigenschaften besitzt, geht aus vielen bisher gemachten Beobachtungen hervor: Es bläut rothes Lackmus, schmeckt ätzend, verbindet sich mit Säuren, scheidet schwächere Basen ab etc., alles Eigenschaften, welche es mit den stärksten Basen, die wir kennen, Kali und Natron, theilt. Von diesen unterscheidet es sich vor Allem durch seine Flüchtigkeit, weshalb man es auch *flüchtiges Alkali* nennt. — Bei der Vereinigung mit Säuren findet starke Erhitzung statt.

121. Versuch: Man füllt einen Cylinder mit trocknem Ammoniak, einen anderen mit trocknem Chlorwasserstoff, bedeckt beide mit Glasplatten, stellt sie so aufeinander, dass der Salzsäurecylinder oben ist, und zieht die Glasplatten weg. (Fig. 50.)

Beobachtung: Beide Cylinder füllen sich unter starker Erhitzung mit dichtem weissen Nebel, und nach einiger Zeit scheidet sich an den Wänden und am Boden ein festes Pulver ab, welches in Wasser löslich ist und salzig schmeckt.



Fig. 50. Salmiaknebel.

Ergebniss: Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas addiren sich direct nach der Gleichung

$$H_3N + HCl = H_3NHCl = (H_4N)Cl.$$

Die neue Verbindung, *Ammoniumchlorid* oder *Chlorammonium* (auch Salmiak genannt), ist analog dem Chlorkalium zusammengesetzt, wenn man NH_4 als ein dem Kalium analoges, die Rolle eines Metalles spielendes zusammengesetztes Radical, *Ammonium* (vgl. S. 134), auffasst. Dem Ammoniak fehlt also, um in dieses Radical überzugehen, 1 At. H; dieses empfängt es von der Salzsäure und daher ist die directe Addition beider ohne Auftreten von Nebenproducten möglich. (Vgl. dagegen die Einwirkung der Hydrosäuren auf Oxybasen S. 135.)

Analog verhält sich das Ammoniak zu Oxysäuren:

$$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4.$$

Also auch hier directe Addition ohne Auftreten von Nebenproducten (vgl. dagegen die Einwirkung von Oxysäuren auf Oxybasen S. 130). Das hypothetische Radical Ammonium NH_4 kann nicht isolirt werden. Wenn man es auf irgend eine Weise aus seinen Verbindungen abzuscheiden sucht, zerfällt es immer sogleich in Ammoniak und Wasserstoff. Eine sehr unbeständige Verbindung desselben mit Quecksilber lässt sich gleichwohl herstellen.

122. Versuch: Man bereitet durch Zusammenreiben von Natrium mit Quecksilber in einer Reibschale Natriumamalgam und bringt dasselbe in eine conc. Lösung von Chlorammonium (Salmiak).

Beobachtung: Das harte Amalgam schwillt stark auf und verwandelt sich in eine weiche schwammige metallisch glänzende Masse, welche indess unter Ammoniakentwicklung (durch den Geruch wahrzunehmen) rasch zerfällt und schliesslich nur Quecksilber hinterlässt, welches durch eine Lösung von Kochsalz bedeckt ist.

Ergebniss: Das Natrium des Natriumamalgams wirkt substituirend auf das Chlorammonium, macht das Radical H_4N frei und dieses verbindet sich in statu nascendi mit dem Quecksilber zu einem weichen Amalgam:

$$(H_4N)Cl + NaHg_x = NaCl + (H_4N)Hg_x.$$

Dieses *Ammoniumamalgam* zerfällt sogleich wieder nach

$$(H_4N)Hg_x = H_3N + H + Hg_x$$

in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber.

Die Salze des Ammoniaks oder richtiger gesagt des Ammoniums resp. Ammoniumoxyds sind denen des Kaliums und Natriums völlig analog, und zwar sowohl der Zusammensetzung als auch den Eigenschaften nach. Das Ammonium bildet Haloidsalze (Chlorid, Bromid, Jodid und Fluorid, auch Cyanid und Rhodanid) Sulphide, und ebenso auch Oxysalze. Schreibt man, wie geschehen, für NH_4 das Symbol Am, so entsprechen die Formeln der Ammoniumsalze ganz denen der Kalium- resp. Natriumsalze, z. B. AmFl, $Am(NO_3)$, $Am_2(SO_4)$ etc. — Dass das Ammonium auch sehr geneigt ist zur Bildung von Doppelsalzen, wurde bereits früher S. 135 erwähnt.

§ 2. Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff.

Diese drei Metalloide bilden je mehrere Hydrüre. Davon sind folgende zu erwähnen:

a) **Phosphorwasserstoff** (selbstentzündlicher), H_3P, ein eigenthümlich riechendes farbloses Gas, welches die auffallende Eigenschaft besitzt, sich an der Luft selbst zu entzünden.

123. Versuch: Nicht zu concentrirte Kalilauge wird in einer Retorte mit einigen Stücken Phosphor versetzt und der Apparat so eingerichtet, dass man die Luft zuvor durch Wasserstoff verdrängen kann, und dann die Retorte erhitzt, während man das mit ihr verbundene Gasableitungsrohr durch Wasser absperrt (Fig. 51).

Beobachtung: Es entwickeln sich Blasen, welche mit einem schwachen Knall unter Auftreten einer sehr voluminösen leuchtenden Flamme zerplatzen und einen schönen sich ringelnden Reif eines weissen Rauches aufsteigen lassen.

Ergebniss: Kalihydrat und Phosphor zersetzen sich nach:

$$3KHO + 4P = 3PKO + H_3P$$

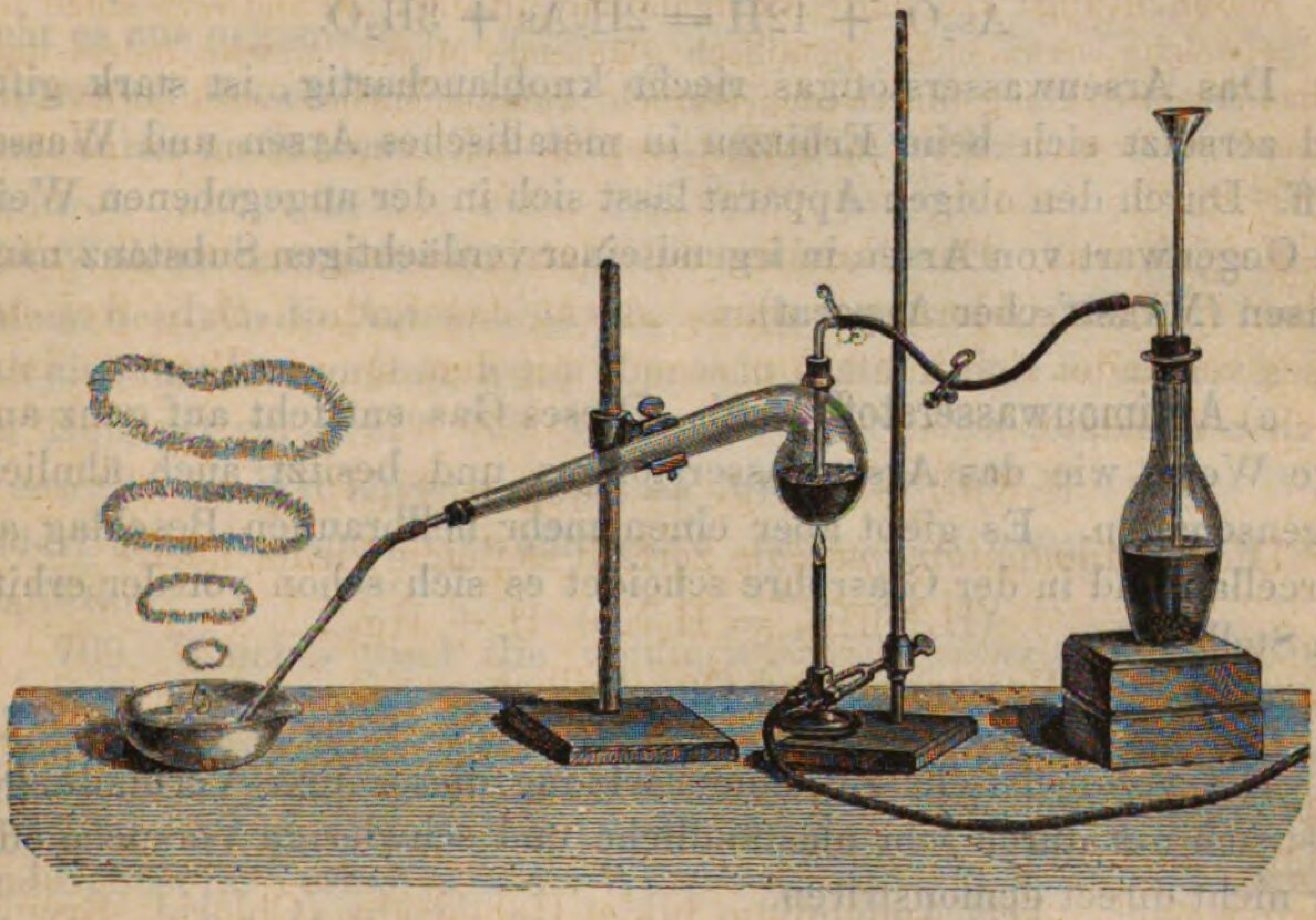


Fig. 51. Darstellung von Phosphorwasserstoff.

zu unterphosphorigsauren Kalium PKO (entsprechend der unterphosphorigen Säure P_2O oder vielmehr deren Hydrat PHO) und Phosphorwasserstoff.

b) **Arsenwasserstoff**, H_3As. Dies Gas lässt sich zwar in reinem Zustande durch Einwirkung von Salzsäure auf Arsenzink darstellen, da es aber im höchsten Grade giftig wirkt und seine hauptsächlichsten Eigenschaften auch aus einem Gasgemische von viel Wasserstoff und wenig Arsenwasserstoff ebenso gut erkannt werden können, so genügt es, behufs seiner Darstellung folgendermassen zu verfahren.

124. Versuch: Man beschickt eine gewöhnliche Wasserstoffgasentwicklungsflasche mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, verbindet das Gasableitungsrohr mit einem Chlorcalciumrohr (zum Trocknen) und letzteres mit einem zu einer Spitze ausgezogenen Rohr aus strengflüssigem Glase. Nachdem

die Wasserstoffentwicklung einige Zeit gedauert, entzündet man das ausströmende Gas und giesst hierauf durch das Trichterrohr eine kleine Menge in Salzsäure gelöster arseniger Säure. Dann hält man einen kalten Porcellanscherben in die Flamme und erhitzt das Gasausströmungsrohr durch eine untergestellte Lampe.

Beobachtung: Der Wasserstoff brennt anfänglich mit seiner bekannten blauen wenig leuchtenden Flamme. Nachdem aber die arsenige Säure der Flüssigkeit beigemischt ist, ändert sich die Farbe der Flamme in ein fahles Graublau. Der Porcellanscherben bedeckt sich mit einem grauschwarzen Anflug und im Glasrohr tritt hinter der erhitzten Stelle ein Arsenspiegel auf.

Ergebniss: Die arsenige Säure wird durch den Wasserstoff in statu nascendi zersetzt nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 12H = 2H_3As + 3H_2O.$$

Das Arsenwasserstoffgas riecht knoblauchartig, ist stark giftig und zersetzt sich beim Erhitzen in metallisches Arsen und Wasserstoff. Durch den obigen Apparat lässt sich in der angegebenen Weise die Gegenwart von Arsen in irgend einer verdächtigen Substanz nachweisen (MARSH'scher Apparat).

c) **Antimonwasserstoff,** H_3Sb. Dieses Gas entsteht auf ganz analoge Weise wie das Arsenwasserstoffgas und besitzt auch ähnliche Eigenschaften. Es giebt aber einen mehr hellbraunen Beschlag auf Porcellan und in der Glasröhre scheidet es sich schon vor der erhitzten Stelle ab.

Die volumetrische Zusammensetzung dieser drei Verbindungen lässt sich nur durch sehr umständliche und schwierige Versuche oder gar nicht direct demonstriren.

Hauptergebniss: Die Hydrüre der Stickstoffgruppe besitzen eine analoge atomistische Constitution: Alle drei bestehen aus 3 Atomen H verbunden mit 1 Atom des betreffenden Elementes. In volumetrischer Hinsicht ergiebt sich beim Ammoniak eine Condensation von 4 Volum auf 2; aus 4 Elementarmolekülen entstehen also im Augenblick der Verbindung nur 2 binäre Moleküle.

Alle drei Hydrüre sind brennbar.

Das Ammoniak verbindet sich direct mit Hydrosäuren zu Haloidsalzen, mit den Hydraten der Oxysäuren zu Oxysalzen. Das hypothetische Radical Ammonium (H_4N) verhält sich wie ein Metall, das Oxyd desselben wie eine Base.

§ 3. Repetition.

753. Unter welchen Umständen verbrennt das Ammoniak mit Flamme? 754. Unter welchen Umständen findet eine langsame Verbrennung desselben statt? 755. Welches sind die Producte derselben? 756. Inwiefern hat die langsame Verbrennung des Ammoniaks für das organische Leben an der Erdoberfläche eine hohe Bedeutung?

757. Welches sind die hauptsächlichsten Entstehungsweisen des Ammoniaks? 758. Welche Bedingungen müssen erfüllt sein, wenn es aus Salpetersäure entstehen soll? 759. Unter welchen Umständen entsteht es aus organischen Verbindungen? 760. Woran erkennt man die Gegenwart ammoniakhaltiger Dämpfe? 761. Wie verhält sich das Ammoniak zu Säuren? 762. Wie ist die Formel des Ammoniums und wodurch unterscheidet sich dieselbe von der des Ammoniaks? 763. Welche chemische Rolle spielt das Ammonium? 764. Mit welchen Salzen besitzen die Ammoniumsalze die meiste Analogie? 765. Wie verhält sich das Ammonium, wenn man es im freien Zustande abzuscheiden (zu isoliren) versucht? 766. Wie verhält sich das Ammoniakgas zu Wasser? 767. Wie heisst die Lösung desselben? 768. In welcher Weise ändert sich das spec. Gewicht einer Ammoniaklösung mit der Concentration?

769. Welches sind die volumetrischen Verhältnisse der vier Hydrüre der Stickstoffgruppe? 770. Wie entsteht Phosphorwasserstoff? 771. Welches sind die bemerkenswerthesten Eigenschaften desselben? 772. Wie entstehen Arsen- und Antimonwasserstoff und wodurch ist ihr Verhalten in der Wärme charakterisirt? 773. Wie unterscheiden sich beide?

VIERTES CAPITEL.

Hydrüre der Kohlenstoffgruppe.

§ 1. Kohlenwasserstoffe (Carbohydrüre oder Hydrocarbüre).

Kein Metalloid, ja überhaupt kein Element bildet mit dem Wasserstoff eine so grosse Zahl von Verbindungen wie der Kohlenstoff. Es finden sich darunter gasförmige, flüssige und feste Körper, welche wieder die Fähigkeit besitzen, durch Aufnahme von Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, durch Verbindungen unter einander, überhaupt in der mannigfachsten Weise chemische Metamorphosen einzugehen und auf diese Weise zur Entstehung einer zahllosen Menge von Ver-

bindungen Anlass zu geben, in denen der Kohlenstoff ein nie fehlender Bestandtheil ist und welche ihrerseits wieder gegen die verschiedensten chemischen Reagentien, gegen die Einflüsse der Wärme und zum Theil auch des Lichtes ein so ausgezeichnetes Verhalten besitzen, dass die Kohlenwasserstoffe unbedingt zu den interessantesten und wichtigsten Verbindungen auf dem ganzen Gebiete der Chemie gezählt werden müssen. Ihre eingehende Betrachtung gehört indess nicht in die unorganische, sondern in die organische Chemie. Hier an der Grenzscheide dieser Gebiete sollen nur die zwei gewöhnlichsten und einfachsten Kohlenwasserstoffe betrachtet werden: das *Sumpfgas* und das *ölbildende Gas*.



Fig. 52. Auffangen von Sumpfgas.



Fig. 53. Umfüllen von Sumpfgas.

a) Leichter Kohlenwasserstoff, CH_4 (Sumpfgas oder Grubengas).

Wo Ueberreste von Pflanzenbestandtheilen unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und bei Luftabschluss Zersetzung erleiden, z. B. auf dem schlammigen Boden der Sümpfe, da entwickeln sich verschiedene Gase, unter denen sich auch das Sumpfgas befindet. Rührt man den Schlamm auf, so steigen im Wasser Blasen empor (Fig. 52), die man sammeln und dann in Cylinder füllen kann (Fig. 53). Das Gas lässt sich aber auch künstlich erzeugen, indem man Essigsäure mit gelöschtem Kalk erhitzt.

125. Versuch: **a.** Einen mit Sumpfgas gefüllten Cylinder hält man verkehrt nach unten, schiebt ein brennendes Licht hinein und zieht es bald darauf wieder heraus. — **b.** Der Cylinder wird etwa zu $^1/_3$ mit Sumpfgas und zu $^2/_3$ mit Sauerstoff, oder zu $^1/_{11}$ mit Sumpfgas und $^{10}/_{11}$ mit Luft gefüllt und dann das Gasgemenge

entzündet. — c. Ein anderer Cylinder wird zu 1/3 mit Sumpfgas und zu 2/3 mit Chlor gefüllt und das Gasgemenge ebenfalls entzündet.

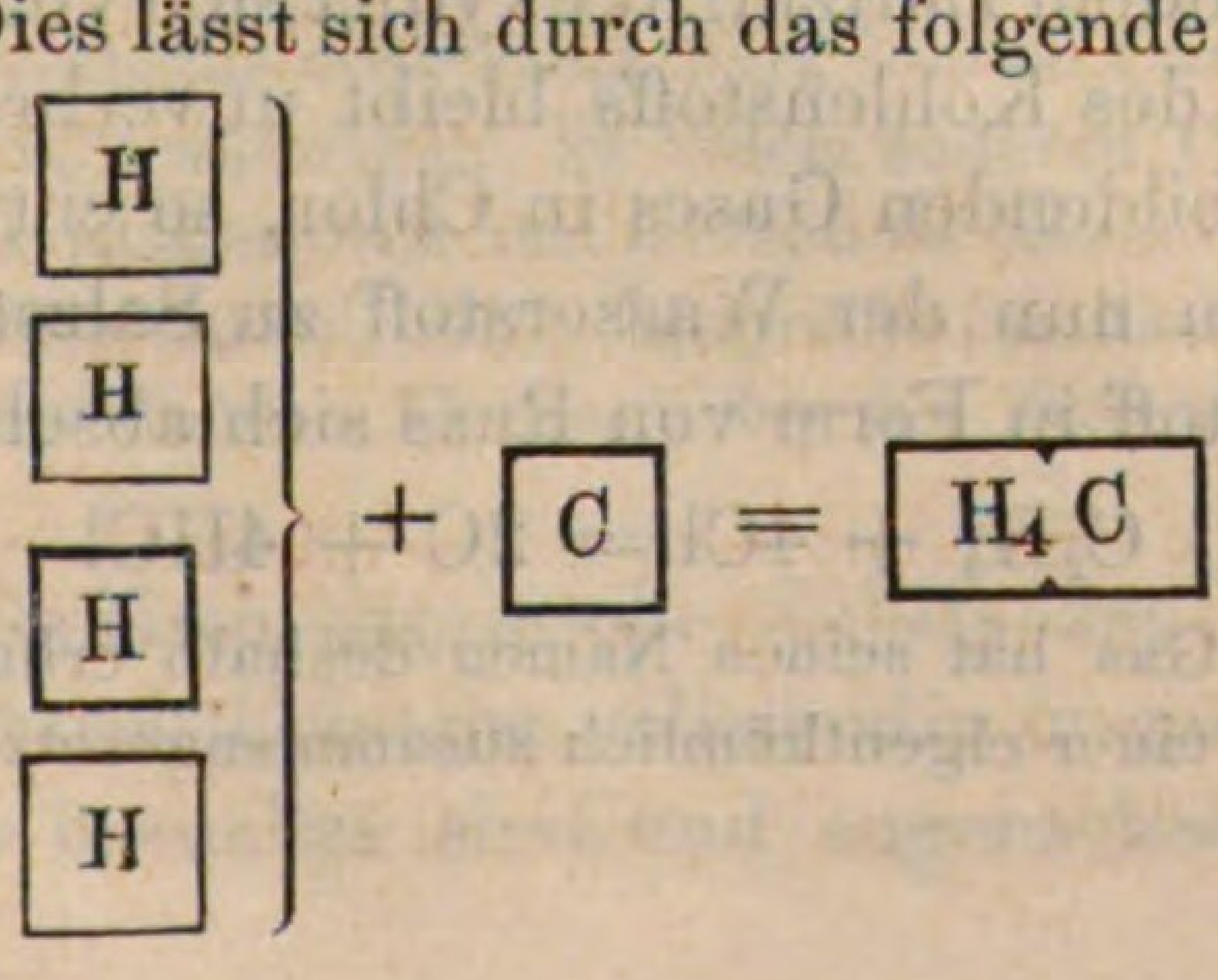
Beobachtung: a. Das Gas entzündet sich in der unteren Oeffnung des Cylinders, das Licht verlöscht, brennt aber beim Herausziehen an der Flamme des Gases wieder an. — b. Mit Luft und Sauerstoff explodirt das Sumpfgas unter Entstehung farbloser Producte. — c. Mit Chlor gemischt explodirt es ebenfalls, jedoch unter Abscheidung von Kohle.

Ergebniss: Die Explosionen erfolgen nach:

$$CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_4 + 4Cl = C + 4HCl.$$

Das Grubengas entwickelt sich auch in Kohlenbergwerken, wo sich die Kohle durch Einwirkung des von oben eindringenden atmosphärischen Wassers allmälig umsetzt. Daher sammelt es sich häufig in den Schachten und Stollen der Kohlengruben an, mischt sich daselbst mit Luft und bildet so ein explosives Gemenge, welches, wenn man es mit einer Flamme in Berührung bringt, mit Heftigkeit explodirt und meist den Einsturz der Bergwerkstrecke bewirkt (DAVY's Sicherheitslampe). Von dieser zerstörenden Kraft hat es verschiedene Namen erhalten: *Schlagende Wetter, feuriger Schwaden* etc.

Die volumetrischen Verhältnisse des Sumpfgases lassen sich durch den Versuch nicht vollständig erörtern. Zwar kann man auf experimentellem Wege darthun, dass es aus 4 At. (4 Vol.) Wasserstoff und 1 At. Kohlenstoff besteht. Da der Kohlenstoff aber in gasförmigen Zustande unbekannt ist, so kann man auch nicht mit Bestimmtheit wissen, wieviel Raum 1 At. C einnimmt. Nimmt man indess der Analogie wegen an, dass auch dieses Atom, wie alle bisher betrachteten, im gasförmigen Zustande 1 Volumen einnehme, so würden sich H und C in dem Volumenverhältniss 4:1 verbinden. Da man nun überdies durch Zersetzung eines bestimmten Volumens Sumpfgas darthun kann, dass der in ihm enthaltene Wasserstoff allein im freien Zustande einen doppelt so grossen Raum einnimmt, als das Sumpfgas selbst beträgt, so ergiebt sich, dass bei der Verbindung beider Körper, den Kohlenstoff gasförmig gedacht, eine Verdichtung in dem Verhältniss von 5:2 stattfindet. Dies lässt sich durch das folgende Schema darstellen:



Das spec. Gewicht des Sumpfgases berechnet sich hiernach = 0,554 (gef. 0,554) und 1 Liter wiegt 0,7168 Grm.

b) Schwerer Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas).

Dieses Gas entsteht, wenn Substanzen organischen, namentlich pflanzlichen Ursprungs bei höherer Temperatur der Zersetzung unterworfen werden. Doch ist es in solchen Fällen immer mit anderen Gasen, unter denen sich auch das leichte Kohlenwasserstoffgas befindet, vermengt. Im reinen Zustande kann man es u. a. auch aus Alkohol darstellen, welchen man mit concentrirter Schwefelsäure mischt und erhitzt.

126. Versuch: Man mischt in einem geräumigen Kolben 1 Volum starken Alkohol und 3 Volum conc. Schwefelsäure, schüttelt beide stark durcheinander und mischt soviel feinen trocknen Sand zu, dass ein dicker Brei entsteht, verbindet den Kolben mit einem Gasableitungsrohr und erhitzt. Das Gas wird über der pneumatischen Wanne in einer mit einem Hahn verschlossenen Gasglocke aufgefangen.

Beobachtung: Die Gasentwicklung aus dem im Kolben enthaltenen Gemengen geht ruhig und gleichmässig von Statten. Beim Entzünden des aufgefangenen Gases an dem Ausströmungsrohr der Glasglocke brennt es mit einer hohen stark leuchtenden Flamme.

Ergebniss: Das ölbildende Gas ist brennbar, seine Flamme leuchtend, bei ungenügendem Luftzutritt stark russend. Seine Entstehung aus Alkohol erklärt sich aus der Formel desselben C_2H_6O. Zieht man nämlich von dieser 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, d. h. die Elemente des Wassers ab, so bleibt als Rest C_2H_4:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

Die Schwefelsäure wirkt also entwässernd auf den Alkohol und spaltet denselben in Wasser und Sumpfgas.

Zur vollständigen Verbrennung des reinen ölbildenden Gases gehören 6 Atome Sauerstoff:

$$C_2H_4 + 6O = 2CO_2 + 2H_2O.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt oxydirt sich vor Allem der Wasserstoff und ein Theil des Kohlenstoffs bleibt unverbrannt. Taucht man die Flamme des ölbildenden Gases in Chlor, so entwickeln sich starke Russwolken, indem nun der Wasserstoff zu Salzsäure verbrennt und der ganze Kohlenstoff in Form von Russ sich abscheidet:

$$C_2H_4 + 4Cl = 2C + 4HCl.$$

Das ölbildende Gas hat seinen Namen deshalb erhalten, weil es in Berührung mit Chlor zu einer eigenthümlich zusammengesetzten ölartigen Flüssigkeit wird.

Die Entstehung des ölbildenden Gases aus Substanzen organischen Ursprungs lässt sich folgendermaassen darthun.

127. Versuch: a. In einen Platin- oder Porcellantiegel bringt man ein Stück Stearin oder Wachs und erhitzt den Tiegel rasch (Fig. 54.) — b. Eine Probirröhre von schwer schmelzbarem Glase füllt man etwa zur Hälfte mit Sägespähnen und verschliesst sie mit einem durchbohrten Korke, in welchem ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr steckt. Das Röhrchen wird sodann über der Flamme erhitzt und die austretenden Gase angezündet. — c. In eine Retorte bringt man gröblich zerstossene Steinkohle, verbindet den Hals mit einer doppelt tubulirten Vorlage und verschliesst den zweiten Tubulus der letzteren mit einem durchbohrten Korke, in welchem ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt, dann erhitzt man die Retorte (Fig. 55).

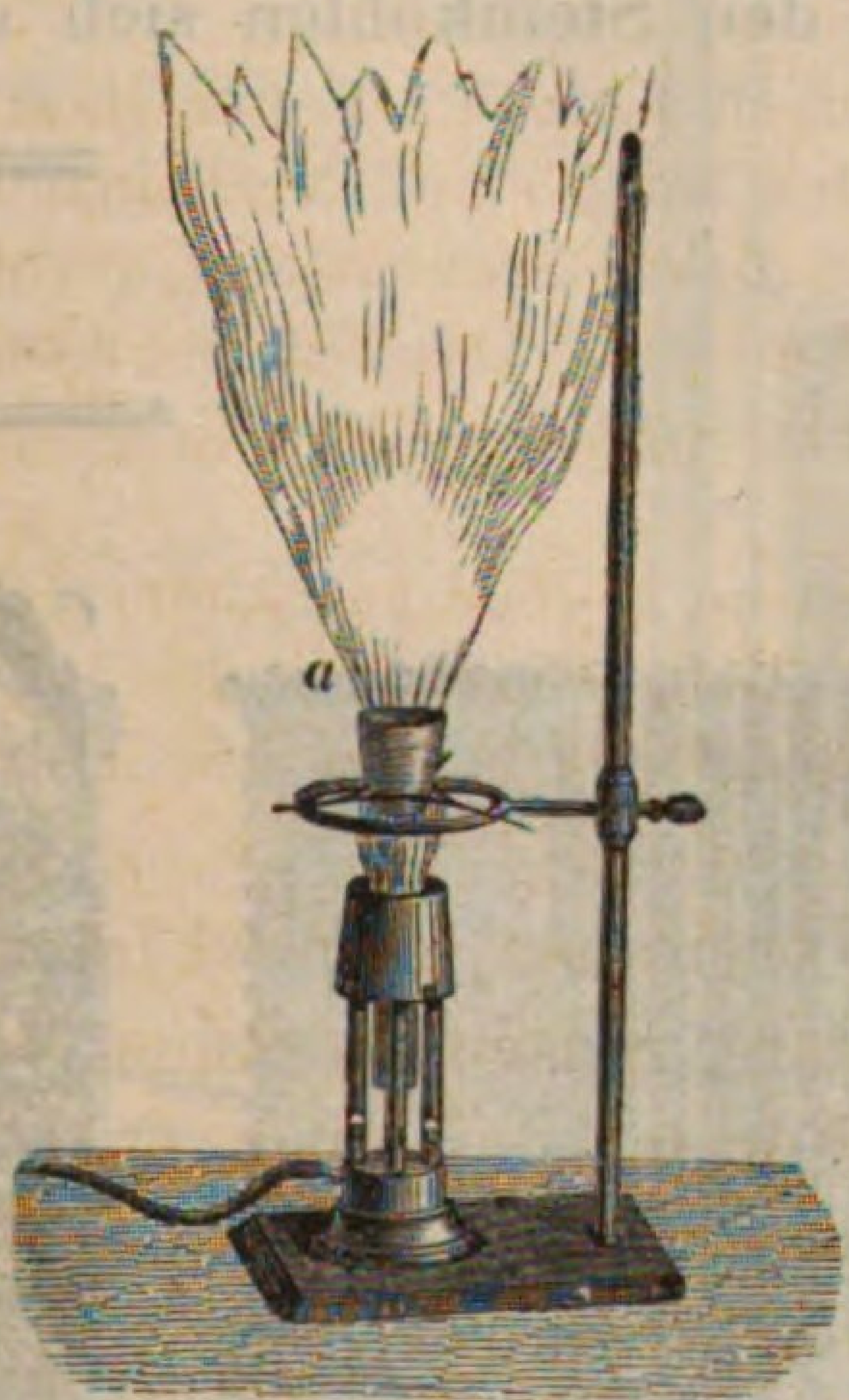


Fig. 54.
Oelbildendes Gas auf Fett.

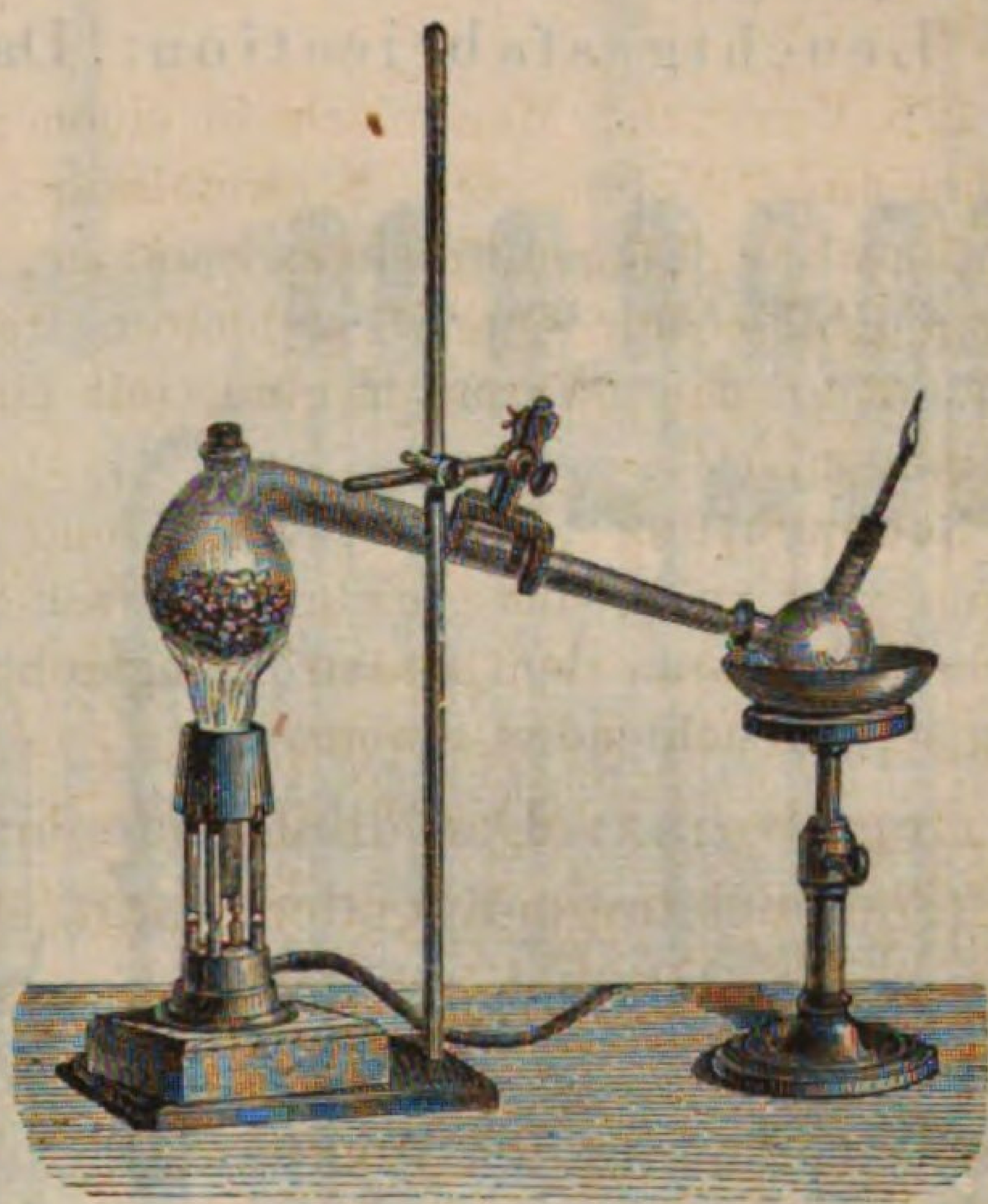


Fig. 55.
Trockene Destillation von Steinkohlen.

Beobachtung: a. Das Stearin oder Wachs schmilzt im Tiegel, kommt rasch ins Kochen, wobei reichliche Dämpfe entweichen, und diese entzünden sich alsbald an der Oeffnung des Tiegels und brennen mit hoher sehr stark leuchtender Flamme. — b. Die Sägespähne bräunen sich, Dämpfe entweichen, welche sich zum Theil in Form eines wässrigen Beschlages an den kälteren Stellen des Probirglases condensiren und aus der Spitze der Glasröhre brennt eine leuchtende Flamme. — c. Steinkohle entwickelt stark braune Dämpfe, welche sich zu einem Theile in Form einer wässrigen, zu einem anderen Theile zu einer dicken theerartigen Flüssigkeit condensiren und endlich zu einem dritten Theile uncondensirt aus dem Röhrchen entweichen. Letzteres Gas lässt sich entzünden und verbrennt mit einer leuchtenden Flamme, bis die Zersetzung der Steinkohle vollendet ist.

Ergebniss: Gewisse organische Substanzen, wie Stearin und Wachs, lassen sich durch Erhitzen vollständig in gasförmige Producte verwandeln, welche brennbar sind und augenscheinlich, wenigstens

zum Theil, aus ölbildendem Gase bestehen. Holz und Steinkohle liefern ebenfalls derartige Gase, lassen sich aber nicht ganz vollständig in solche verwandeln; es hinterbleibt immer eine gewisse Menge fester nicht flüchtiger Kohle. Die hierbei entweichenden Gase sind zum Theil ebenfalls brennbar, zum Theil condensiren sie sich zu einer wässrigen Lösung und zu Theer. Die wässrige Lösung macht rothes Lackmus blau und giebt, gelinde erwärmt, mit Salzsäure Nebel. Sie enthält also Ammoniak, ein Zeichen, dass in der Steinkohle Stickstoff enthalten ist. Dieser letzte Versuch ist ein Abbild im Kleinen von demjenigen Processe, nach welchem man im Grossen fabrikmässig das *Leuchtgas* gewinnt.

Leuchtgasfabrication: Das aus den Steinkohlen sich ent-

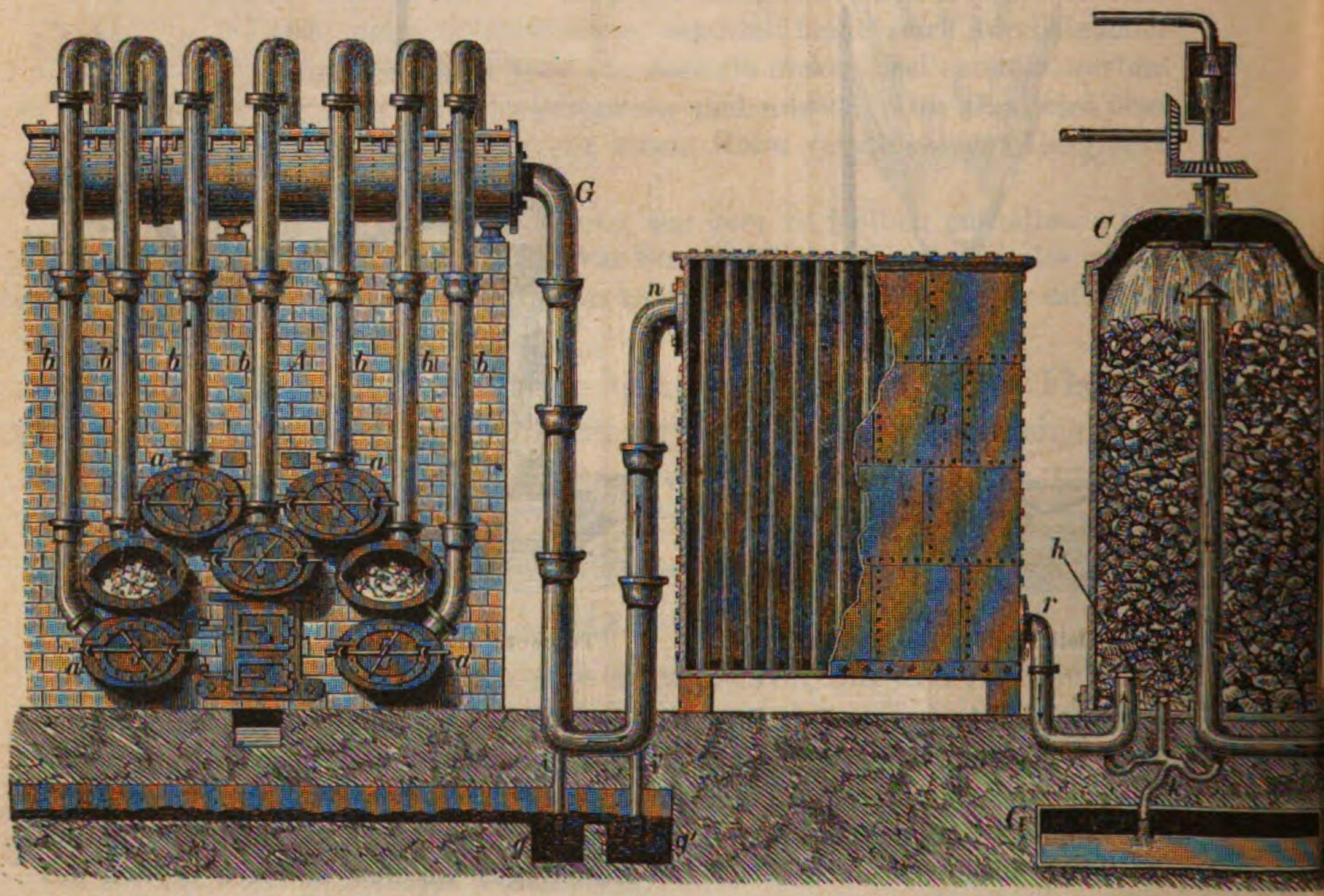
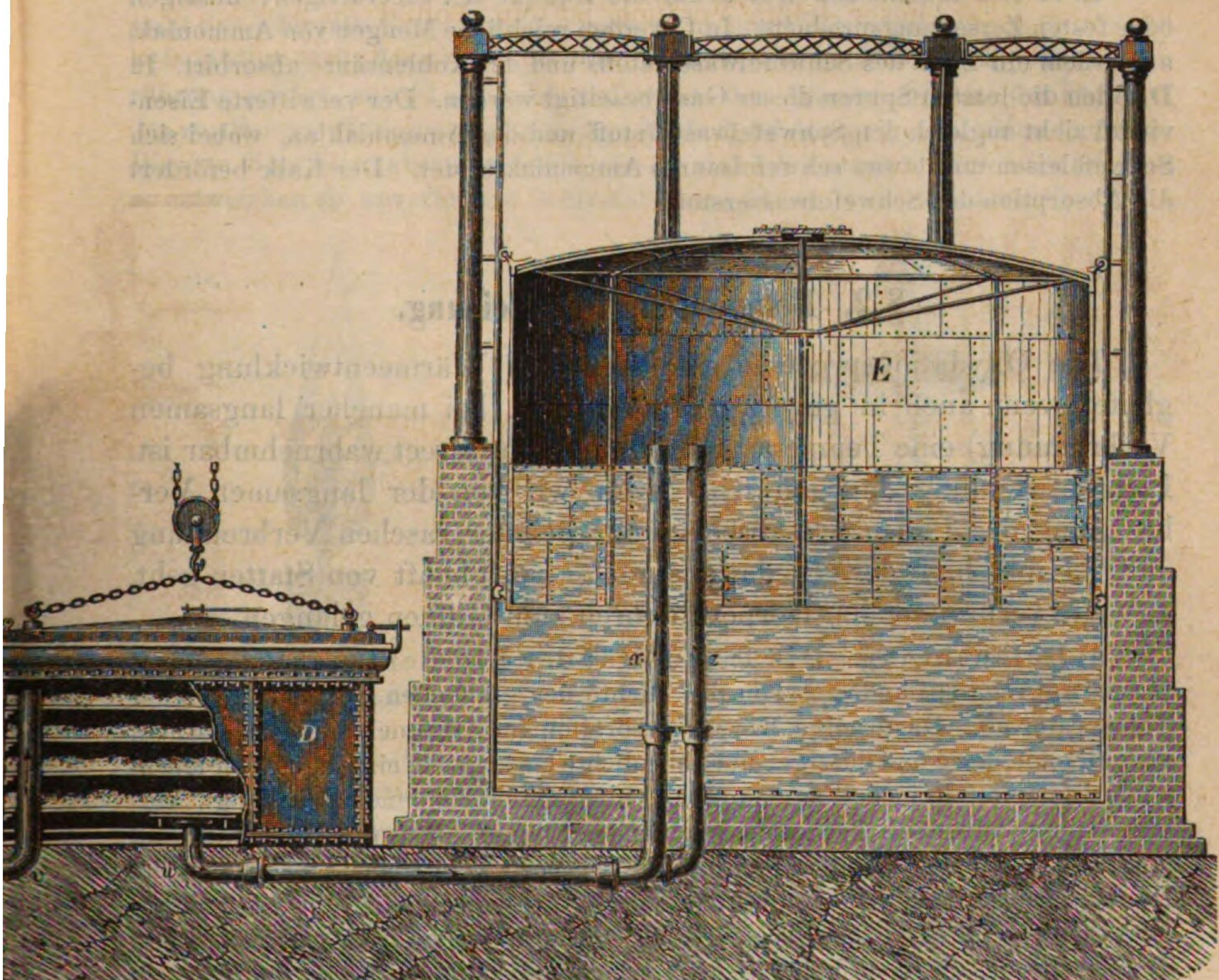


Fig. 56 und 57. Schematis

wickelnde Gas ist nach Abscheidung des Theers ein Gemenge aus folgenden Bestandtheilen: Oelbildendes Gas, Sumpfgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoff, Dämpfe der flüssigen Destillationsproducte, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, schweflige Säure und Wasserdampf. Nur die ersten acht Gase sind brennbar, die übrigen Producte nicht; sie müssen also entfernt werden. Von jenen brennen nur zwei mit leuchtender Flamme: das ölbildende Gas

und der Schwefelkohlenstoff. Der letztere aber giebt als Verbrennungsproducte Kohlensäure und schweflige Säure, darf also nicht in dem Gase bleiben; ebensowenig der Schwefelwasserstoff, welcher Wasser und schweflige Säure liefert. Sumpfgas, Kohlenoxyd und Wasserstoff brennen zwar, aber leuchten nicht. Allein durch Beimengung der Dämpfe der flüchtigen Destillationsproducte des Theeres wird ihre Flamme lebhaft leuchtend und deshalb sind sie nicht nachtheilig, son-



rstellung einer Gasfabrik.

dern können im Gase bleiben. Das Ammoniak ist seiner schweren Verbrennlichkeit wegen ohne Bedeutung. Hiernach würde der Reinigungsprocess des Leuchtgases auf die Beseitigung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlensäure, schwefliger Säure und Wasser hinzuwirken haben.

Fig. 56 und 57 stellen eine Steinkohlen-Leuchtgasfabrik in schematischer Ansicht dar: A Ofen für die cylindrischen Retorten a. Diese werden mit

Steinkohle beschickt. bb Ableitungsröhren für die entwickelten Gase und Dämpfe, welche in eine Vorlage tauchen zur Abscheidung des Theeres. G Leitungsröhre für die nicht condensirten Gase. ii Abflussröhren für den Theer in die Theergruben gg. B Abkühler (Condensator). r Leitungsrohr. C Waschthurm mit Coakstücken gefüllt und von Wasser durchflossen. h′ Eintrittsrohr, h Austrittsrohr des Gases. k Abflussrohr für das Condensationswasser. D Trockenreiniger beschickt mit einer Mischung aus Sägespähnen, verwittertem Eisenvitriol und Kalk. v Eintrittsrohr, w Austrittsrohr des Gases. E Gasometer durch Wasser gesperrt, x Eintrittsrohr, z Austrittsrohr des Gases.

In A und B condensiren sich nur die Dämpfe der theerartigen, flüssigen oder festen Zersetzungsproducte. In C werden reichliche Mengen von Ammoniak, ausserdem ein Theil des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure absorbirt. In D sollen die letzten Spuren dieser Gase beseitigt werden. Der verwitterte Eisenvitriol zieht zugleich den Schwefelwasserstoff und das Ammoniak an, wobei sich Schwefeleisen und etwas schwefelsaures Ammoniak bildet. Der Kalk befördert die Absorption des Schwefelwasserstoffs.

§ 2. Beleuchtung und Heizung.

Die Oxydationsprocesse sind stets von Wärmeentwicklung begleitet, wenn auch in gewissen Fällen (z. B. bei mancher langsamen Verbrennung) eine Temperaturerhöhung nicht direct wahrnehmbar ist. Lichtentwicklung dagegen tritt (wenn wir von der langsamen Verbrennung des Phosphors absehen) nur bei der raschen Verbrennung auf, da nur hier der Oxydationsprocess so lebhaft von Statten geht, dass die verbrennenden Körper dadurch zum Glühen gelangen.

a) Beleuchtung. Die Intensität der Lichtentwicklung hängt 1. vom Aggregatzustande, 2. von der Dichte der glühenden Körper, 3. von der Temperatur ab. Gasförmige Körper verbreiten im Allgemeinen weniger Licht als glühende, feste und flüssige; nur sehr dichte Gase geben eine eigentlich leuchtende Flamme. Reines Wasserstoffgas, Sumpfgas, Kohlenoxyd und dgl. verbrennen nur mit bläulicher wenig leuchtender Flamme. Was die Temperatur anlangt, so lässt sich bis etwa 700° hin bei Tag noch kein Licht wahrnehmen, im Dunkeln jedoch bemerkt man ein schwaches Leuchten (Dunkelrothgluth), darauf folgt helle Rothgluth, dann Weissgluth, welche zwischen 1000 und 2000° liegt. Temperaturen, die noch höher liegen, scheinen die Lichtentwicklung wieder zu vermindern.

Zur Beleuchtung bedient man sich fast ausschliesslich gewisser Oele und Fette aus dem Pflanzen- und Thierreiche oder der flüchtigen gasförmigen oder flüssigen Destillationsproducte von Steinkohle, Holz, Harz, Torf etc. Alle diese Stoffe brennen mit Flamme.

Eine Flamme entsteht nur dann, wenn der verbrennende Körper entweder selbst gasförmig ist oder bei der Verbrennungstemperatur Gasgestalt annimmt, oder endlich bei eben dieser Temperatur sich in gasförmige Producte zersetzt. Um über die Natur der Flamme Aufschluss zu erlangen, beobachte man die Flamme einer gewöhnlichen Kerze (Fig. 58). Man erkennt drei verschiedene Bestandtheile: zuerst unten einen blauen, wenig leuchtenden Theil a, darüber

einen leuchtenden kegelförmigen Theil efg, und dann um das Ganze eine fast gar nicht leuchtende, in der Entfernung kaum sichtbare Hülle bcd. Die beiden letzteren Theile endigen oben in einer Spitze. Wie das Innere der Flamme beschaffen ist, lässt sich zeigen, wenn man mit einem feinen Drahtnetz die Flamme in einer geringen Höhe oberhalb des Dochtes durchschneidet (Fig. 59.) Letztere brennt dann nur unterhalb des Drahtnetzes, während oberhalb desselben die Gase, wie nach dem Ausblasen des Lichtes, aufsteigen. Das Innere der Flamme erscheint als dunkler Kern, umgeben von einem leuchtenden Ringe, welcher dem leuchtenden Kegel in Fig. 58 entspricht, und ausserhalb dieses Ringes sieht man das Drahtnetz glühen. Das Innere der Flamme ist also nicht leuchtend; es besteht aus schweren Gasen, welche noch nicht zum Glühen gelangt, doch aber so weit erhitzt sind, dass sie in Berührung mit Sauerstoff brennen. Diese Berührung erfolgt, sobald sie durch Aufsteigen dem äusseren Mantel der Flamme, der von Sauerstoff bis zu einer gewissen Tiefe durchdrungen wird, näher kommen. Werden diese Gase aber abgekühlt, ehe sie sich mit Sauerstoff verbinden können, so entweichen sie unverbrannt in Gestalt eines dicken Rauches. Dasselbe findet



Fig. 58.
Kerzenflamme.

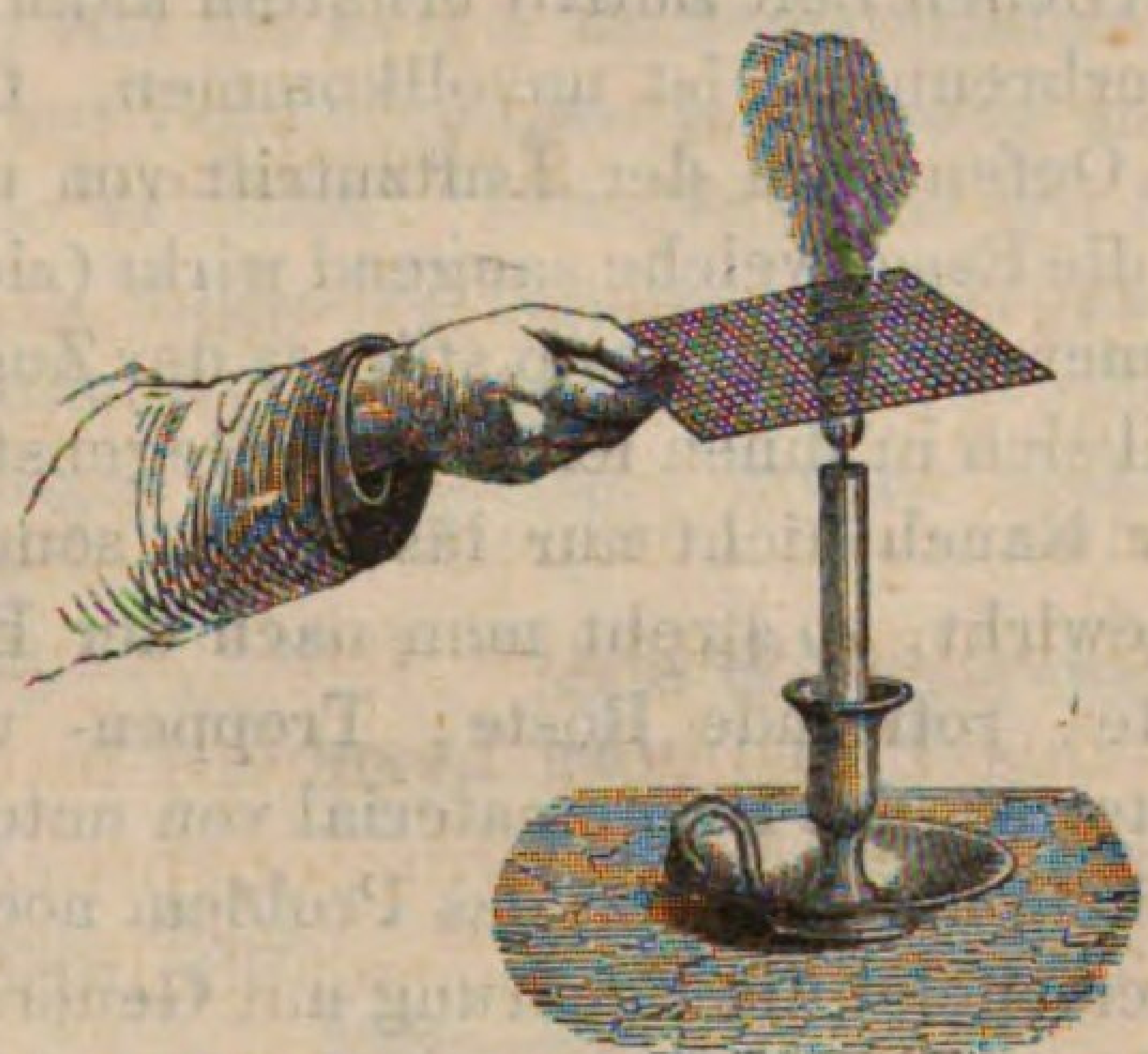


Fig. 59.
Das Innere einer Kerzenflamme.

statt, wenn der Sauerstoffzutritt zur vollständigen Verbrennung aller in der Flamme enthaltenen Gase nicht ausreicht: auch in diesem Falle russt die Flamme und ihr Licht erscheint dunkelroth und wenig hell. Bei Vermehrung des Sauerstoffzutrittes steigt die Lichtintensität bis zu einem gewissen Grade, dann aber, wenn die Zufuhr noch weiter steigt, nimmt die Flamme wieder an Leuchtkraft ab und wird schliesslich blau und wenig leuchtend. Daher ist die Sauerstoffzufuhr gehörig zu regeln. Die geschieht bei Kerzen dadurch, dass man dem Docht eine der Kerzendicke und der Natur des Brennmateriales entsprechende Dicke giebt, bei Lampen durch die Weite und Form des Zugglases, bei Gas durch die Form und Weite der Brenneröffnung. Bei kohlenstoffreichen Brennmaterialien muss die äussere Fläche der Flamme im Verhältniss zu ihrem Volumen grösser sein als bei kohlenstoffärmeren; daher brennen schwere kohlenstoffreiche Oele mit dünnen und breiten Docht reiner, und kohlenstoffreiche Gase müssen engere Schlitze in den Brennern haben als kohlenstoffärmere. Zu den kohlenstoffreichen Brennmaterialien rechnet man Paraffin, Solaröl, Petroleum, Photogen; zu den kohlenstoffärmeren gewöhnlichen Talg und fette Oele; Stearin steht etwa in der Mitte. Ob das Leuchtgas reicher oder ärmer an Kohlenstoff ist, hängt von der Bereitung und von der Natur der Steinkohle ab. Sogenannte fette Kohlen geben

schwereres Gas als magere, und wenn man die Retortenöfen schwach heizt, so entstehen schwerere Gase als bei höherer Temperatur. Durch Einführung nicht zu grosser Mengen reinen Sauerstoffs in den flammenden Körper lässt sich die Intensität der Verbrennung und damit auch die Lichtentwicklung bis zu einem gewissen Grade steigern. Bläst man z. B. durch das Rohr einer gewöhnlichen Gebläselampe statt Luft Sauerstoff, so kann man durch Regulirung des Stromes eine Flamme von ausserordentlicher Lichtstärke erhalten. Neuerlich wird diese Art der Beleuchtung praktisch verwerthet. — Wenn man umgekehrt zu viel Sauerstoff oder auch andere Gase, z. B. Kohlensäure mit dem Gas der Flamme mischt, so verliert diese ihre Leuchtkraft. Gasflammen werden auf diese Weise in dem bekannten Bunsen'schen Brenner vollständig entleuchtet.

b) Heizung. Auch zur Entwicklung von Wärme behufs der Heizung bedient man sich fast ausschliesslich kohlenstoffhaltiger Brennmaterialien, indem man sie in geeigneten Apparaten (Oefen) der Oxydation unterwirft. Ein jeder Ofen muss so eingerichtet sein, dass diejenige Luft, welche zur vollständigen Verbrennung einer angemessenen Menge von Brennmaterial nothwendig ist, in der erforderlichen Zeit Zutritt erhalten kann. Andernfalls entwickelt sich Rauch und die Verbrennung ist unvollkommen. Grosse freibrennende Feuer rauchen stets. Bei Oefen wird der Luftzutritt von unten her durch den Rost vermittelt und durch die Esse, welche saugend wirkt (zieht) veranlasst. Je höher und weiter und je wärmer die Esse, desto stärker der Zug. Zu weite Essen aber wirken nachtheilig, weil sich in ihnen leicht eine Gegenströmung erzeugt.

Da der Rauch nicht nur lästig ist, sondern auch einen Verlust an Brennmaterial bewirkt, so strebt man nach der Einrichtung rauchfreier Feuerungen (Kettenroste, rotirende Roste, Treppen- und Pultroste, Doppelroste, Roste, welche gestatten, das Brennmaterial von unten nachzuschieben etc.). Doch haben alle Constructionen bis jetzt das Problem noch nicht vollständig gelöst. Am geeignetsten erscheint die Feuerung mit Generatorgasen (vgl. S. 84).

Die Brennmaterialien unterscheiden sich sehr in Bezug auf ihren Heizwerth: Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Coaks sind ihrer Zusammensetzung nach höchst verschieden, wie folgende Tabelle zeigt:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Asche.
Holz	50 p. c.	5 p. c.	44 p. c.	1 p. c.
Torf	48 „	4 „	28 „	20 „
Braunkohle	60 „	5 „	25 „	10 „
Steinkohle	82 „	4 „	8 „	6 „
Holzkohle	93 „	3 „	3 „	1 „
Coaks	90 „	2 „	2 „	6 „

Diese Zahlen gelten nur für vollkommen ausgetrocknete Materialien. In dem Zustande, in welchem sie zur Verbrennung verwendet werden, ist ausserdem noch ein gewisses Quantum von Wasser, welches bis zu 20 p. c. und mehr betragen kann. Bei der Werthschätzung der Brennmaterialien, auf Grund ihrer Zusammensetzung, kommt vornehmlich ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in Betracht. Je höher dieser ist, desto höher im Allgemeinen die Heizkraft. Je

grösser dagegen der in dem Brennmaterial enthaltene Sauerstoff, desto geringer die Heizkraft (s. u.). Die Asche ist stets von dem Gewichte des Brennmaterials in Abzug zu bringen. Nasse Materialien brennen erst, nachdem ihr Wasser verdampft ist und hierdurch findet mitunter ein sehr beträchtlicher Wärmeverlust statt. Absichtliche Benetzung des Brennmateriales ist ein auf einem weit verbreiteten Vorurtheil beruhender Missbrauch.

Der Brennwerth eines Materiales lässt sich aus der Zusammensetzung theoretisch berechnen. Hierzu können folgende Unterlagen dienen:

1 Kgrm.	Wasserstoff entwickelt		34000 Wärmeeinheiten
1 „	Kohlenstoff bei der Verbrennung zu CO_2	8000	Wärmeeinheiten
1 „	Kohlenstoff „ „ „ „ CO	2473	„
1 „	Kohlenoxyd „ „ „ „ CO_2	2400	„

Der in dem Brennmaterial enthaltene Sauerstoff, welcher schon mit C und H chemisch verbunden ist, vermindert den Brennwerth weil die ihm entsprechende Wärmemenge bei der Oxydation nicht noch einmal entwickelt werden kann. Für ihn ist demnach eine entsprechende Zahl von Wärmeeinheiten abzuziehen. Da man aber nicht genau weiss, welcher Art die in den Brennmaterialien enthaltene Sauerstoffverbindung ist, so ist man auf Vermuthungen angewiesen und wird deshalb immer nur annähernde Werthe erhalten. Sicherer ist es den Brennwerth durch den Versuch zu bestimmen. In folgender Tabelle ist angegeben, wieviel Wärmeeinheiten 1 Kgrm. der gewöhnlichsten Brennmaterialien entwickelt. Unter Wärmeeinheit versteht man diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 Kgrm. Wasser um 1° zu erwärmen.

1 Kgrm.	Holz entwickelt etwa	3000	Wärmeeinheiten
1 „	Torf	2500—3800	„
1 „	heller leichter Torf	2900	„
1 „	brauner und schwarzer Torf . .	3300	„
1 „	Braunkohle	3500—4000	„
1 „	Steinkohle	6000	„
1 „	Coaks	6000	„
1 „	Holzkohle	7000	„

§ 3. Siliciumwasserstoff.

Dieser ist das Analogon des Sumpfgases und hat die Zusammensetzung SiH_4. Er entwickelt sich, wenn man siliciumhaltiges Magnesium in Salzsäure bringt, und entzündet sich von selbst, sobald er mit der Luft in Berührung kommt, unter Abscheidung eines weissen Rauches von Kieselsäure. Seine volumetrische Zusammensetzung ist der des Sumpfgases analog, unter Annahme, dass das Atom des Siliciums, dampfförmig gedacht, ein Volum beträgt.

Hauptergebniss: Die einfachsten (wasserstoffreichsten) Hydrüre der Kohlenstoffgruppe unterscheiden sich in

ihrer atomistischen und volumetrischen Constitution von den Hydrüren der drei ersten Gruppen dadurch, dass bei ihnen 4 At. Wasserstoff mit 1 At. Kohlenstoff resp. Silicium verbunden sind und dass (wahrscheinlich) bei der Verbindung dieser Elemente (beide Bestandtheile gasförmig angenommen) eine Verdichtung von 5:2 stattfindet. Das Molekül dieser Hydrüre ist demnach ebenso gross wie die aller übrigen = 2 Volumen.

§ 4. Repetition.

774. Unter welchen Umständen entwickelt sich Sumpfgas in der Natur? 775. Auf welche Weise kann man es künstlich darstellen? 776. Wie ist seine Formel? 777. Wieviel Sauerstoff braucht es zu seiner vollständigen Verbrennung? 778. Wie verhalten sich Gemenge von Sumpfgas mit Luft, Sauerstoff oder Chlor bei der Entzündung? 779. Wie entstehen schlagende Wetter?

780. Wodurch unterscheidet sich das ölbildende Gas in seiner Zusammensetzung vom Sumpfgas? 781. Auf welche verschiedene Weisen lässt es sich erzeugen? 782. Mit welchen Gasen gemengt entwickelt es sich bei der trocknen Destillation der Steinkohle? 783. Welches sind die Nebenproducte hierbei? 784. Welche Gemengtheile des rohen Leuchtgases müssen durch den Reinigungsprocess entfernt werden? 785. Welche brennen an sich leuchtend und welche können durch Beimengung von Dämpfen flüchtiger Flüssigkeiten leuchtend gemacht werden? 786. Welche Methoden und Materialien wendet man zur Reinigung des Leuchtgases an? 787. Welche Umstände beeinflussen die Intensität der Lichtentwicklung beim Glühen? 788. Was für Körper können mit Flamme brennen? 789. Wovon hängt die Lichtentwicklung der Flamme eines bestimmten Materiales ab? 790. Welches sind die Materialien, deren man sich namentlich zur Beleuchtung bedient? 791. Welche sind kohlenstoffreicher und welche kohlenstoffärmer? 792. Wie muss bei beiden Arten der Luftzutritt sein? 793. Wodurch regelt man bei den verschiedenen Flammen die Luftzufuhr? 794. Wodurch können Flammen entleuchtet werden? 795. Inwieweit erweist sich der reine Sauerstoff bei der Beleuchtung vortheilhaft? 796. Weshalb muss ein grösseres frei brennendes Feuer immer Rauch entwickeln? 797. Was deutet die Entwicklung von Rauch immer an? 798. Durch welche Vorkehrung sucht man das Rauchen bei Feueranlagen (Oefen) zu vermeiden? 799. Welche

Bedeutung haben speciell der Rost und die Esse? 800. Wovon hängt die Stärke des Zuges ab, der durch eine Esse bewirkt wird? 801. Inwiefern können allzu weite Essen nachtheilig wirken? 802. Welche Mittel hat man in Anwendung gebracht, um die Verbrennung rauchfrei zu machen?

803. Wovon hängt der Heizwerth der Brennmaterialien ab? 804. Welche elementaren Bestandtheile der Brennmaterialien erhöhen, welche erniedrigen den Brennwerth? 805. Welche Rolle spielt der Feuchtigkeitsgehalt eines Brennmateriales? 806. Wieviel Wärmeeinheiten geben die gebräuchlichsten Brennmaterialien bei vollkommner Verbrennung?

807. Wie erklärt sich, auf Grund der Hypothese eines ursprünglich feurig flüssigen Zustandes der Erde, das allgemeine Vorkommen oxydirter Körper in der Erdrinde? — 808. Wie ist es auf Grund dieser Hypothese zu erklären, dass die Massengesteine meist aus Silicaten bestehen? — 809. Warum finden sich in ihnen keine flüchtigen Säuren? — 810. Warum finden sich in der Erdrinde und an der Erdoberfläche nur ausnahmsweise lösliche Salze? — 811. Welche löslichen Salze kommen in grösseren Mengen als Mineralien vor? — 812. Wie hat man sich die Entstehung solcher Salzlager vorzustellen? — 813. Welchen Ursprung haben die aus kohlensaurem Calcium bestehenden Gebirge? — 814. Weshalb finden sich namentlich in ihnen meistens Höhlen? — 815. Weshalb sind die Flusswässer arm an Kalksalzen (kohlens. Calcium)?

816. Wie hat man auf Grund der obigen Hypothese (807) das Vorhandensein von freiem Sauerstoff in der Atmosphäre aufzufassen? — 817. Könnte bei einer anderen Mischung der Urbestandtheile (welcher?) die Atmosphäre nicht auch sauerstofffrei sein? — 818. Weshalb ist die Atmosphäre so reich und die feste Erdrinde so arm an Stickstoff? — 819. In welchem Zustande würde sich das Wasser befinden, wenn die Atmosphäre gänzlich fehlte? — 820. Welchen chemischen und mechanischen Antheil nimmt das Wasser an der Umgestaltung der Erdoberfläche? — 821. Wie sind die Thonlager (Kaolin, Töpferthon, Lehm etc.) entstanden?

822. Welches ist der Ursprung der sogenannten Anthracide (Kohlen etc.)? — 823. Welchen Einfluss muss die Ausbeutung und Verbrennung derselben auf die Zusammensetzung der Atmosphäre ausüben? — 824. Wieviel Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure sind in der Atmosphäre vorhanden, wenn das Gesammtgewicht derselben 5 Trillionen Kilogramm beträgt? — 825. Wenn die jährliche Kohlenförderung auf der ganzen Erde 200000 Mill. Kgrm. beträgt, so fragt

es sich, in welchem Verhältniss die durch vollkommne Verbrennung derselben erzeugte Kohlensäure zu dem in der Atmosphäre vorhandenen Vorrath steht? — 826. Welche Stickstoffverbindungen vermitteln den Uebergang dieses Elementes aus der organischen Natur in die unorganische und umgekehrt? — 827. Weshalb nimmt der freie Stickstoff der Atmosphäre an diesem Uebergang unmittelbar keinen Antheil? — 828. Durch welchen natürlichen Vorgang (S. 187) wird er in diesen Kreislauf hineingezogen?

829. Welches ist die Form des Kreislaufes der Phosphorsäure aus der organischen Natur in die unorganische und umgekehrt? — 830. Weshalb müssen alle Culturländer mit der Zeit nothwendig an Phosphorsäure verarmen? — 831. Welche Wirkung wird diese Abnahme der Phosphorsäure auf die Existenz der organischen Wesen ausüben? — 832. Welcher Mittel bedient man sich in den Culturländern, um die Abnahme der Phosphorsäure möglichst zu verzögern? — 833. Welche mineralischen Bestandtheile haben ausserdem noch Bedeutung für die Organismen? — 834. Welches Alkalimetall ist insbesondere für die Pflanze unentbehrlich?

835. Welche chemische Wirkung übt das Licht? — 836. Welche chemischen Wirkungen übt der elektrische Strom? — 837. An welchem Pole scheiden sich die Metalle ab?

ZWEITER

ODER

SYSTEMATISCHER THEIL.

NEBST EINEM ANHANG.

Erster Abschnitt.

Classification der Elemente und der anorganischen Verbindungen derselben.

Einleitung.

Bei einer Classification der chemischen Elemente kann man von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen, wonach verschiedene Eintheilungen möglich sind. Man könnte z. B. gewisse äussere Eigenschaften (Aggregatzustand, spec. Gewicht etc.) als Eintheilungsgrund betrachten und mit dem leichtesten gasförmigen Elemente, dem Wasserstoff, beginnen, darauf den Stickstoff und Sauerstoff folgen lassen, bis die Reihe schliesslich mit dem Platin endigte. Oder man könnte die Atomgewichte zu Grunde legen und eine ähnliche Reihe bilden. Ferner würden sich auch auf Grund der Werthigkeitscoefficienten Gruppen bilden lassen, die sich wiederum nach den äusseren Eigenschaften oder von anderen Gesichtspunkten aus gliedern lassen. Endlich könnte man von gewissen physikalischen Eigenschaften, z. B. von dem elektrischen Verhalten der Elemente ausgehen und dieselben danach in eine Reihe ordnen, wie dies in der elektrochemischen Spannungsreihe geschehen ist.

Eine jede derartige Classification würde in gewissem Sinne ihre Berechtigung haben, insofern sie nur dazu dienen soll, die Uebersicht zu erleichtern. Allein um eine rasche Orientirung über das chemische Verhalten der Elemente zu gewinnen, dazu würde keine derselben besonders geeignet sein.

Denn was zunächst die äusseren Eigenschaften betrifft, so sind diese selbstverständlich gar nicht maassgebend für den chemischen Charakter, da äusserlich oft sehr ähnliche Elemente (z. B. Stickstoff und Sauerstoff) ein ganz verschiedenes und wiederum sehr verschiedene (z. B. Stickstoff und Phosphor) nicht selten ein ganz analoges chemisches Verhalten zeigen. Auch die Atomgewichte, obwohl sie zu den specifisch chemischen Eigenschaften gehören, sind nicht füglich als ein

Eintheilungsgrund zu verwerthen, und zwar nicht nur deshalb, weil sie blos hypothetischer Natur sind, sondern noch mehr aus dem Grunde, weil man bis jetzt noch gar keinen bestimmten Zusammenhang zwischen Atomgewicht und chemischem Verhalten erkannt hat. Aehnliches gilt von den Werthigkeitscoefficienten, die in noch weit höherem Grade hypothetischer Natur sind als die Atomgewichte, wozu überdies noch kommt, dass Elemente von gleicher Werthigkeit, die bei dieser Eintheilung in ein und dieselbe Gruppe kommen würden, durchaus verschieden chemisch charakterisirt sind, z. B. Wasserstoff, Chlor, Kalium und Silber, Sauerstoff, Calcium, Zink und Blei, Bor und Gold etc. Das elektrische Verhalten endlich gestattet nur die Aufstellung einer einzigen Reihe und keine Eintheilung im eigentlichen Sinne des Wortes. Wenn hiernach die eine oder andere dieser Classificationsarten versucht worden ist, so kann sie dem oben angedeuteten Zwecke entweder gar nicht oder nur sehr unvollkommen genügen.

Jede Eintheilung der Naturkörper in Classen, Familien, Ordnungen, Gattungen und Arten wird immer den Charakter der Unvollkommenheit tragen müssen, da die Natur keine Gruppen, sondern nur Uebergänge bildet. Dies zeigt sich wie bei den beschreibenden Naturwissenschaften so auch in der Chemie. Aber wie man trotzdem dort versucht hat, Familien zu bilden, deren Glieder ihrem Gesammtcharakter nach durch eine gewisse Summe von Eigenschaften den Stempel der Zusammengehörigkeit tragen (natürliche Familien), so lassen sich auch die Elemente, wenn man nicht von einzelnen Eigenschaften ausgeht, sondern mehr ihr Verhalten nach möglichst vielen Richtungen hin ins Auge fasst, in Gruppen bringen, die zwar nicht mit logischer Schärfe in sich abgeschlossen und von einander zu unterscheiden sind, aber doch jenem praktischen Zwecke, den man bei solchen Eintheilungen allein im Auge haben kann, soviel als nur irgend möglich Genüge leisten.

Die folgende Eintheilung will nicht mehr und nicht weniger, als dieses ist, erreichen. Die zwölf Gruppen, in welche sie die Elemente bringt, sind in dem obigen Sinne als natürliche Familien zu betrachten: ihre Glieder haben eine gewisse Summe chemischer Eigenschaften gemein, wobei allerdings, wie bei jeder Gruppirung der Naturkörper, Ausnahmen unvermeidlich sind. Diese Eigenschaften sind:

1. *Werthigkeit:* Einzelne Ausnahmen in der 4., 10., 11. und 12. Gruppe.

2. *Verhalten zu Sauerstoff:* mehr oder weniger leichte Oxydirbarkeit, Stabilität und Reductionsfähigkeit der Oxyde.

3. *Zersetzende Wirkung* auf Wasser und verdünnte Säuren (bei den Metallen). Einzelne Ausnahmen in der 11. und 12. Gruppe.

4. *Zusammensetzung* der wichtigsten Oxyde, Sulphide und Chloride: Einzelne Ausnahmen in der 4., 10., 11. und 12. Gruppe.

5. *Löslichkeit* der Oxyde und Sulphide in Wasser.

6. *Relative Stärke* der Oxyde (als Basen oder Säuren).

7. *Elektrochemisches Verhalten* (gegenseitige Ausfällung aus Lösungen). Ausnahmen!

8. *Verhalten zu Wasserstoff* (bei den Metalloiden) und Constitution der Hydrüre.

9. *Verhalten zu Schwefelwasserstoff*, resp. Schwefelammonium.

Man suche die Ausnahmen auf und stelle fest, welche dieser neun Gesichtspunkte mehr und welche weniger zur Geltung gelangen!

ERSTES CAPITEL.

Metalloide.

Ihren äusseren Eigenschaften nach sehr verschieden: fest, flüssig oder gasförmig; mit Ausnahme von Antimon und Arsen ohne jeglichen metallischen Charakter.

I. Sauerstoffgruppe.

Zweiwerthig. Geben mit fast allen Elementen wohl charakterisirte Verbindungen: Oxyde und Sulphide. Die Oxyde der Metalloide meist Säuren, die der Metalle meist Basen (Oxysäuren und Oxybasen); die Sulphide der Metalloide mehr saurer, die der meisten Metalle mehr basischer Natur (Sulphosäuren und Sulphobasen). Die Oxyde und Sulphide der Alkalimetalle leicht löslich, alkalisch reagirend, der Alkalierdmetalle schwer löslich, der übrigen Metalle unlöslich.

1. Sauerstoff, Oxygenium, O. Entdeckt von PRIESTLEY 1774 und SCHEELE 1775. Eigensch. [26].* Darst.: aus rothem Quecksilberoxyd [25], aus chlors. Kali [27], Braunstein [202], durch Glühen verschiedener Oxyde im Chlorstrom [108], durch Einwirkung von Chlor auf alkalische Oxyde bei Gegenwart gewisser metallischer Superoxyde [214]. Verbindet sich mit allen Elementen (ausser Fluor) direct (ausser Fluor, Jod, Brom) unter Wärmeentwicklung (rasche und langsame Verbrennung, Verwesung). Vork.: frei in der Atmosphäre mit Stickstoff gemengt [26, 51], gebunden im Wasser und in der festen

* Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Seiten des methodischen Theils.

Erdrinde, auch als Hauptbestandtheil der meisten Pflanzen- und Thierstoffe. Unterhält die Verbrennung und Athmung (Lebensluft), zerstört alle abgestorbenen organischen Körper unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und Salpetersäure [51, 239] und verwandelt dieselben dadurch wiederum in Pflanzennahrung. — Reduction der Oxyde: durch blosses Erhitzen [25] oder unter Anwendung von Reductionsmitteln: Wasserstoff, brennbaren Gasen, Kohle, Kalium oder Natrium [71 fgde.].

Ozon oder **activer Sauerstoff**, O_3 (?). Eine besondere Modification des Sauerstoffs, mit kräftig oxydirenden Wirkungen begabt, Eigensch. und Darst. [216].

2. **Schwefel**, Sulphur, S. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Eigensch. und Vork. [55, 56]. Verbindet sich mit fast allen Elementen direct, doch meist erst bei höherer Temperatur und dann in der Regel unter Feuererscheinung. Reduction der Sulphide meist schwierig [77], daher vorgängige Umwandlung derselben in Oxyde durch Rösten [106].

Unterschweflige Säure, S_2O_2. Nur in Verbindung mit Basen bekannt; entsteht durch Erhitzen von Schwefelpulver mit einer Lösung von schwefligsaurem Natrium; zerfällt im freien Zustande in Schwefel und schweflige Säure.

Schweflige Säure, SO_2. Eigensch. und Darst. [35, 36, 106]. Verbindet sich im gasförmigen Zustande nicht direct mit Sauerstoff, wohl aber langsam in wässriger Lösung und rasch unter Vermittelung von Salpetersäure [194]. Schwache Säure.

Schwefelsäure: Anhydrid SO_3; Hydrat H_2SO_4; Nordhäuser Schwefelsäure, ein Gemenge von Hydrat und Anhydrid. Darst. und Eigensch. [129, 145, 195]. Sehr starke Säure, treibt fast alle übrigen aus.

Unterschwefelsäure, S_2O_5; **Trithionsäure**, S_3O_5; **Tetrathionsäure**, S_4O_5; **Pentathionsäure**, S_5O_5.

II. Gruppe der Halogene.

Einwerthig. Verbinden sich direct mit den meisten Elementen (Chloride, Jodide, Bromide, Fluoride), bilden mit Wasserstoff starke Säuren (Hydrosäuren), mit Metallen salzähnliche Verbindungen (Haloidsalze). Chloride der Metalle löslich mit wenig Ausnahmen [131], die der Alkali- und Alkalierdmetalle indifferent, der schweren Metalle sauer. Reduction der Chloride auf directem Wege schwierig [78].

3. **Chlor,** Chlorum, Cl. Entdeckt 1774 von SCHEELE [60]. Vork.: nur gebunden. Eigensch. [60]. Darst.: durch Einwirkung von freiem oder freiwerdendem Chlorwasserstoff auf Superoxyde, namentlich Braunstein [203].

Unterchlorige Säure: Anhydrid, Cl_2O; Hydrat, $HClO$. Darst.: durch Einwirkung von Chlor auf gewisse Oxyde [198]; Bestandtheile des Bleichkalkes und der Bleichflüssigkeiten [199].

Chlorsäure, nur als Hydrat, $HClO_3$, und in Verbindung mit Basen bekannt. Entsteht durch Sättigung alkalischer Oxyde mit Chlor [214]. Das Hydrat zersetzt sich beim Erwärmen und in Berührung mit brennbaren Körpern leicht, in der Regel unter starker Erhitzung und Explosion; auch die Salze mit brennbaren Körpern gemengt explodiren beim Erwärmen [197].

Chlorige Säure, Cl_2O_3 und $HClO_2$. **Ueberchlorsäure,** $HClO_4$.

4. **Brom,** Bromum, Br. Entdeckt 1826 von BALARD. Eigensch. [63]. Vork.: selten, besonders im Meerwasser, nur gebunden. Bromide den Chloriden ganz analog.

Unterbromige Säure, $HBrO$; **Bromsäure,** $HBrO_3$; **Ueberbromsäure,** $HBrO_4$, den entsprechenden Chlorsäuren ganz analog.

5. **Jod,** Jodum, J. Entdeckt 1811 von COURTOIS. Eigensch. [64]. Vork.: nur gebunden im Meerwasser und Seegewächsen, in einigen Mineralien und Mineralquellen. Jodide den Chloriden ganz analog.

Jodsäure, J_2O_5 und HJO_3; **Ueberjodsäure,** J_2O_7 und HJO_4, den entsprechenden Chlorsäuren ganz analog.

6. **Fluor,** Fluorum, Fl. Im isolirten Zustande nur ungenügend bekannt. Vork.: nur gebunden in mehreren Mineralien (z. B. Flussspath, Kryolit, Phosphorit). Verbindet sich nicht mit Sauerstoff.

III. Stickstoffgruppe.

Fünfwerthig (nach Einigen dreiwerthig). Ihren äusseren Eigenschaften nach sehr verschieden. Verbinden sich nur mit einzelnen Elementen: Wichtig besonders die Sauerstoffverbindungen von saurem Charakter R_2O_3 und R_2O_5, sowie die Wasserstoffverbindungen RH_3.

7. **Stickstoff,** Nitrogenium, N. Entdeckt 1777 von SCHEELE. Vork.: frei in der Atmosphäre [51], als Hauptbestandtheil des Pflanzen-

und Thierkörpers, sowie in deren Zersetzungsproducten Salpetersäure [167] und Ammoniak [240]. Eigensch. [26]. Im freien Zustande mit höchst geringer Affinität begabt; verbindet sich direct mit nur sehr wenig Elementen. — Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs sind sehr unbeständig. Sie geben ihren Sauerstoff durch Erwärmung oder Berührung mit oxydirbaren Körpern mehr oder weniger leicht theilweise oder ganz ab und dienen daher als Oxydationsmittel [185, 187, fgde.]. Im freien Zustande und in Berührung mit Luft und Wasser nehmen alle Oxyde des Stickstoffs (ausser Stickoxydul) den Sauerstoff wieder auf und verwandeln sich schliesslich in Salpetersäure [193].

Stickoxydul, N_2O. Darst.: durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium. Eigensch. [196].

Stickoxyd, NO. Darst.: durch Einwirkung gewisser Metalle auf wässrige Salpetersäure. Eigensch. [195].

Salpetrige Säure: Anhydrid, N_2O_3; Hydrat (HNO_2?), sehr unbeständig. Darst. und Eigensch. [192]. In Verbindung mit Basen, mit denen sie eine Reihe gut charakterisirter Salze giebt, ziemlich beständig.

Untersalpetersäure, NO_2. Eigensch. und Darst. [192]; sehr unbeständig, bildet keine eigentlichen Salze.

Salpetersäure: Anhydrid, N_2O_5, und Hydrat, HNO_3. Eigensch. [187 fgde.]. Entstehung in der Natur durch langsame Oxydation des Ammoniaks (Salpeterbildung) [167, 239]. Darst.: durch Destillation salpetersaurer Salze (Salpeter) mit Schwefelsäurehydrat. Wirkt sehr energisch auf alle Metalle (ausser Gold und Platin) ein, oxydirt dieselben unter Abgabe eines Theiles ihres Sauerstoffs und verwandelt sie in salpetersaure Salze (Scheidewasser). Königswasser, eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure, löst auch Gold und Platin auf [190]. Auch an Basen gebunden kann die Salpetersäure oxydirend wirken: salpetersaure Salze geben mit brennbaren Körpern gemischt explodirende Gemenge, z. B. Schiesspulver etc. [191].

Chlorstickstoff, **Bromstickstoff** und **Jodstickstoff**, Verbindungen der betreffenden Halogene mit Stickstoff und wahrscheinlich auch Wasserstoff, explodiren sehr leicht und mit grosser Heftigkeit.

8. **Phosphor**, Phosphorus, P. Entdeckt 1669 von Brandt. Vork.: nur gebunden, sehr verbreitet als Phosphorsäure. Eigensch. [36]. Darst.: durch Destillation von Phosphorsäure (aus Knochenasche bereitet) mit Kohle.

Unterphosphorige Säure, nur als Hydrat, H_3PO_2 oder $(HO)H_2(PO)$, bekannt, bildet mit Basen Salze von der Formel $R(H_2PO_2)$; entsteht

an Kali gebunden, durch Erhitzen von Kalilauge mit Phosphor, wobei sich Phosphorwasserstoff entwickelt [243].

Phosphorige Säure: Anhydrid, P_2O_3; Hydrat, H_3PO_3 oder $(HO)_2H(PO)$. Entsteht (neben Phosphorsäure) bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft oder durch Wechselzersetzung von Phosphorchlorür und Wasser [109].

Phosphorsäure: Anhydrid, P_2O_5, entsteht durch Verbrennen von Phosphor in Luft oder Sauerstoff. Eigensch. [37]. Bildet mit den Elementen des Wassers drei verschiedene Modificationen:

a) *Dreibasische* oder *gewöhnliche Phosphorsäure*, H_3PO_4 oder $(HO)_3PO$, entsteht durch Wechselzersetzung von Phosphorpentachlorid und Wasser [109], sowie durch längeres Erhitzen der Lösung von gewöhnlichem Phosphorsäureanhydrid, endlich durch Auflösen von Phosphor in heisser Salpetersäure und Eindampfen der Lösung nur bis zur Syrupdicke; am zweckmässigsten bereitet man sie durch Zersetzung von weiss gebrannter Knochenasche mittels Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser zu einer syrupdicken, stark sauren Flüssigkeit, aus der sie in farblosen Prismen krystallisirt; fällt Baryt- und Eiweisslösung nicht, giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag von der Formel $(AgO)_3PO$; bildet mit Metallen drei Reihen Salze: $^2/_3$-saure $(R'H_2O_3)PO$, $^1/_3$-saure $(R'_2HO_3)PO$ und normale $(R'O)_3PO$. — b) *Zweibasische* oder *Pyro-Phosphorsäure*, $H_4P_2O_7$ oder $(HO)_4O(PO)_2$, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen der vorigen bis auf 217° oder durch Schmelzen des trocknen dreibasischen phosphorsauren Natriums in der Glühhitze; bildet im freien Zustande eine syrupdicke saure Flüssigkeit, deren Lösung durch Erhitzen wieder in dreibasische Säure übergeht; giebt mit gelösten Silbersalzen einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber $Ag_4P_2O_7$; fällt Baryt- und Eiweisslösung nicht. — c) *Einbasische* oder *Meta-Phosphorsäure*, HPO_3 oder $(HO)O(PO)$, erhalten durch Auflösen des Anhydrids in kaltem Wasser oder durch Oxydation von Phosphor mittels Salpetersäure, Abdampfen der Lösung und Schmelzen des trocknen Rückstandes; leicht löslich in Wasser, scharf sauer; fällt Baryt- und Eiweisslösung, bildet Salze von der Formel RPO_3.

Die Beziehungen sämmtlicher Säuren des Phosphors untereinander und ihr Verhalten gegen Metalle ergeben sich durch folgende Zusammenstellung, wobei man in allen Säuren das dreiwerthige Radical PO''' annimmt:

$PO\begin{cases}H\\H\\HO\end{cases}$	$PO\begin{cases}H\\HO\\HO\end{cases}$	$PO\begin{cases}HO\\HO\\HO\end{cases}$	$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}PO{-}O{-}PO\begin{cases}HO\\HO\end{cases}$	$PO\begin{cases}O\\HO\end{cases}$
Unterphosphor. Säure.	Phosphorige Säure.	Dreibas. Phosphorsäure.	Zweibasische Phosphorsäure.	Einbas. Phosphorsäure.

Die Zahl der Wasserreste oder Hydroxyle (HO) in diesen Formeln bestimmt die Basicität der Säuren.

Schwefelphospor: Mit Schwefel bildet der Phosphor vier Verbindungen: P_4S, P_2S, P_2S_3 und P_2S_5.

Phosphorchlorür oder **Phosphortrichlorid**, PCl_3, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf überschüssigen Phosphor. Farblose Flüssigkeit, an der Luft stark rauchend, zersetzt sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure [109].

Phosphorsuperchlorid oder **Phosphorpentachlorid**, PCl_5, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Phosphor oder durch Einleiten von Chlor in Phosphorchlorür; weisser krystallinischer Körper, an der Luft stark rauchend, zersetzt sich mit Wasser zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure [109].

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, entsteht durch Einwirkung unzureichender Mengen Sauerstoff auf PCl_5.

9. **Arsen**, Arsenicum, As. Seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Vork.: gediegen, meist aber in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel und Metallen. Eigensch. [38].

Arsenige Säure, As_2O_3, entsteht durch Verbrennen von Arsen in Luft oder Sauerstoff [39]. Vork.: als Arsenblüthe; gewonnen durch Rösten arsenhaltiger Kiese [106]. Bildet Salze von der Formel $(R'O)_3As$ und $(R''O_2)_3As_2$. Eigensch. [39].

Arsensäure: Anhydrid, As_2O_5, und Hydrat, H_3AsO_4 oder $(HO)_3AsO$. Ist nach Zusammensetzung und Verbindungsverhältnissen der dreibasischen Phosphorsäure ganz analog.

Arsendisulphid (Realgar), As_2S_2; **Arsentrisulphid** (Rauschgelb oder Auripigment) As_2S_3. Beide als Mineralien vorkommend, auch künstlich darstellbar [58]; **Arsenpentasulphid**, As_2S_5, durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulphid mit Schwefel und auch auf wässrigem Wege darstellbar [235].

Arsentrichlorid oder **Arsenchlorür**, $AsCl_3$, entsteht durch Verbrennen von Arsen in Chlor. Farblose ölige Flüssigkeit, an der Luft stark rauchend.

10. **Antimon**, Stibium, Sb. Seit dem 15. Jahrhundert bekannt.

Vork.: selten gediegen oder als Antimonblüthe, meist verbunden mit Schwefel. Eigensch. [39].

Antimonige Säure oder **Antimontrioxyd**, Sb_2O_3, entsteht durch Verbrennen von Antimon in Luft oder Sauerstoff [40]. Weisses krystallinisches Pulver oder farblose glänzende Krystalle, in Wasser unlöslich. Schwache Säure.

Antimonsäure oder **Antimonpentoxyd**: *Anhydrid*, Sb_2O_5, entsteht durch starkes Erhitzen der beiden folgenden: *Metantimonsäure*, $HSbO_3$, durch Oxydation von Antimon mittels Salpetersäure, und *Pyroantimonsäure*, $H_4Sb_2O_7$, durch Wechselzersetzung von Antimonpentachlorid und Wasser erhalten.

Antimonsulphür oder **Antimontrisulphid**, Sb_2S_3. Vork.: als Grauspiessglaserz oder Antimonglanz.: Darst.: durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile (krystallinisch, bleigrau) [58] oder durch Zersetzen von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoff (orangeroth).

Antimonsulphid oder **Antimonpentasulphid** (auch Goldschwefel genannt), Sb_2S_5. Darst.: durch Zersetzen von Natriumsulphantimoniat mit Chlorwasserstoffsäure; orangerothes Pulver.

Antimonchlorür oder **Antimontrichlorid**, $SbCl_3$. Darst.: durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Antimon [62] oder durch Auflösen von Antimontrisulphid in conc. Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung. Weisse krystallinische, beim Erwärmen butterartig werdende Masse.

Antimonchlorid oder **Antimonpentachlorid**, $SbCl_5$. Darst.: durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Antimon [62] oder von Chlor auf geschmolzenes Antimontrichlorid. Farblose, leicht flüchtige, stark rauchende Flüssigkeit.

IV. Kohlenstoffgruppe.

Kohlenstoff und Kiesel, vierwerthig; Bor, dreiwerthig. Feste Körper, sowohl im amorphen als im krystallinischen Zustande vorkommend (im letzteren Falle sehr hart). Kohlenstoff, Hauptbestandtheil des Pflanzen- und Thierreiches, Kiesel, Hauptbestandtheil des Mineralreiches.

11. **Kohlenstoff**, Carboneum, C. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Vork.: frei als Diamant und Graphit, gebunden an Sauerstoff als Kohlensäure und in den Organismen. Eigensch. [31, 34]. Geht durch Reduction der atmosphärischen Kohlensäure in den Pflanzen-

körper, aus diesem in den Thierkörper über und gelangt durch (rasche oder langsame) Verbrennung der letzteren wieder als Kohlensäure in die Luft (Kreislauf des Kohlenstoffs).

Kohlenoxyd, CO, entsteht durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltiger Substanzen. Eigensch. [84].

Kohlensäure, CO_2, nur als Anhydrid bekannt; entsteht durch vollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs und kohlenstoffhaltiger Substanzen. Vork. und Eigensch. [34]. Schwache Säure, bildet zwei Reihen Salze: neutrale $(R'O)_2CO$ und saure $(R'HO_2)CO$.

Oxalsäure, $(HO)_2C_2O_2$, krystallisirt mit $2H_2O$; kann als Anhydrid nicht bestehen. Eigensch. und Darst. [85].

Schwefelkohlenstoff, CS_2. Farblose, stark riechende, leicht flüchtige, stark Licht brechende Flüssigkeit. Löst Kautschuck, Schwefel und Phosphor leicht auf. Darst.: durch Einwirkung von Schwefeldampf auf glühende Kohle [58].

Carbonylsulphid (Kohlenoxysulphid), COS, farbloses, aromatisch riechendes Gas.

Kohlenstoffchlorür, C_2Cl_2; **Kohlenstoffchlorid** C_2Cl_4; **Kohlenstoffsuperchlorür** oder **Kohlenstoffsesquichlorid**, C_2Cl_6, und **Kohlenstoffsuperchlorid** oder **Kohlenstofftetrachlorid**, CCl_4.

Chlorkohlensäure (Kohlenoxychlorür, Phosgengas), $COCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenoxyd im Sonnenlicht. Farbloses, erstickend riechendes Gas.

Cyan, CN. Darst. und Eigensch. [225]. Spielt die Rolle eines zusammengesetzten Radicals [226] und verhält sich wie ein Halogen. Die Cyanide den Chloriden analog.

Schwefelcyan oder **Rhodan**, CNS, verhält sich ebenfalls wie ein Halogen [227].

12. **Kiesel**, Silicium, Si. Entdeckt 1824 von BERZELIUS. Vork.: Sehr verbreitet und in grosser Menge im Mineralreich. Eigensch. [41].

Kieselsäure: Anhydrid, SiO_2; Hydrat, $(HO)_4Si$. Ausserdem eine grosse Zahl von Verbindungen, die zwischen beiden stehen, sogenannte Anhydrosäuren, von denen die wichtigsten durch die Formeln $(HO)_2SiO$ und $(HO)_6Si_2O$ oder $(HO)_3Si—O—Si(HO)_3$ ausgedrückt werden können, auf welche sich die meisten der in der Natur vorkommenden Silicate zurückführen lassen. Darst. und Eigensch. des Anhydrids [41] und des gewöhnlichen Hydrates [150].

Siliciumchlorid, $SiCl_4$; **Siliciumfluorid**, $SiFl_4$ [153].

13. **Bor**, Borum, B. Entdeckt 1808 von GAY-LUSSAC und THENARD. Vork.: wenig verbreitet, als Borsäure und natürlicher Borax. Eigensch. [40].

Borsäure: Anhydrid B_2O_3, Hydrat $(HO)_3B$. Eigensch. und Darst. beider [40, 149, 151].

V. Wasserstoffgruppe.

14. **Wasserstoff**, Hydrogenium, H. Bekannt seit PARACELSUS; als Element erkannt durch CAVENDISH 1784. Vork.: höchst verbreitet als Wasser im freien Zustande und gebunden in sehr vielen Hydraten des Mineralreiches, ausserdem Hauptbestandtheil des Pflanzen- und Thierreiches. Verbindungsfähig namentlich mit Metalloiden; wird auch von vielen Metallen mechanisch absorbirt (occludirt) und chemisch gebunden, z. B. Palladium, Platin, Eisen, Nickel, Mangan, Kupfer etc.

Wasser, H_2O.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2. Darst.: durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Bariumsuperoxyd. Wasserhelle Flüssigkeit. Wirkt kräftig oxydirend und auf organische Körper bleichend.

Schwefelwasserstoff, H_2S. Darst.: durch Zersetzen von Metallsulphiden, durch verdünnte Säuren. Eigensch. [58, 229 fgde.].

Chlorwasserstoff oder **Salzsäure**, HCl. Darst.: durch directe Verbindung seiner Bestandtheile [62], durch Substitution [108] und durch Zersetzung von Chloriden mittels starker Mineralsäuren [153]. Eigenschaften [62, 168, 169, 223].

Bromwasserstoff, HBr. Darst. und Eigensch. [64, 153, 225].

Jodwasserstoff, HJ. Darst. und Eigensch. [64, 153, 225].

Fluorwasserstoff, HFl. Darst. und Eigensch. [65, 153, 225].

Cyanwasserstoff, HCN. Darst. und Eigensch. [225].

Ammoniak, H_3N. Darst. und Eigensch. [238 fgde.].

Phosphorwasserstoff, H_3P; **Arsenwasserstoff**, H_3As, und **Antimonwasserstoff**, H_3Sb [212, 213, 214].

Kohlenwasserstoff, leichter, oder **Sumpfgas**, H_4C. Darst. und Eigensch. [246 fgde.].

Kohlenwasserstoff, schwerer, oder **ölbildendes Gas**, H_4C_2. Darst. und Eigensch. [248 fgde.].

Siliciumwasserstoff, H_4Si. Darst. und Eigensch. [255].

ZWEITES CAPITEL.

Metalle.

Die äusseren Eigenschaften der Metalle [3, 4, fgde.] gestatten keine strenge Definition des Begriffes „Metall" [17]. Die Metalle sind meist gute Leiter der Elektricität und Wärme. Ihre Oxyde sind meist basischer Natur; nur einige höhere Oxyde verhalten sich als Säuren: Chromsäure [200], Mangansäure und Uebermangansäure [203]; ausserdem Molybdän-, Wolfram-, Vanad-, Niob-, Tantal- und Titansäure. Die Metalle vertreten in den hydrischen Säuren Wasserstoff und zwar je nach ihrer Valenz ein, zwei und mehrere Atome und bilden dadurch Salze.

A. LEICHTE METALLE.

VI. Kaliumgruppe.

Einwerthig. Sehr leicht oxydirbar. Zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Oxyde von der Formel R_2O sind starke Basen, leicht löslich; ihre Sulphide leicht löslich, stark alkalisch. Werden von verdünnten Säuren unter höchst stürmischer Reaction aufgelöst. Ihre Chloride (Bromide, Jodide) sowie ihre Salze mit starken Säuren indifferent gegen Lackmus; ihre Salze mit schwachen Säuren alkalisch reagirend. Alle Salze (mit sehr wenig Ausnahmen) löslich, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

Dieser Gruppe reiht sich an das hypothetische Metall Ammonium H_4N [134, 241].

Von den selteneren Metallen gehören hierher das Lithium, Cäsium, Rubidium und in einigen Beziehungen auch das Thallium.

15. **Kalium**, K. Entdeckt 1807 von DAVY. Vork.: sehr verbreitet im Erdboden in Form von Salzen; einige davon in grösseren Anhäufungen: Feldspath, Kaliglimmer, und unter den Stassfurter Abraumsalzen [170]; ausserdem unter den mineralischen Bestandtheilen der meisten Gewächse [166]. Eigensch. und Darst. [43, 76].

Kali, K_2O, **Kaliumhydrat** (Kaliumhydroxyd), KHO. Eigensch. und Darst. [44, 167]. Stärkste Base, scheidet aus den meisten Salzlösungen die darin enthaltenen Basen ab.

Schwefelkalium oder **Kaliummonosulphuret**, K_2S, entspricht dem Kali. Entsteht durch Glühen eines innigen Gemenges von schwefels.

Kalium mit feingepulverter Kohle. Dunkelrothe, krystallinische, schmelzbare Masse, in Wasser leicht löslich, an der Luft zerfliesslich; die Lösung reagirt stark alkalisch.

Kaliumsulphhydrat, KHS, entspricht dem Kaliumhydrat. Entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Kaliumhydrat, aus der es sich bei hinreichender Concentration in gelbbraunen Krystallen abscheidet. Leicht löslich, stark alkalisch reagirend.

Kaliumdisulphid, K_2S_2, **Kaliumpentasulphid,** K_2S_5.

Chlorkalium, KCl. Krystallinisch, in Wasser löslich; Vork.: als Sylvin und Hövelith.

Bromkalium, KBr. Krystallinisch, scharf salzig schmeckend, in Wasser löslich.

Jodkalium, KJ. Krystallinisch, scharf salzig schmeckend, in Wasser löslich.

Fluorkalium, KFl. Farblos, zerfliesslich, scharf salzig, alkalisch reagirend, krystallisirt mit $4H_2O$.

Cyankalium, KCy. Farblos, in Würfeln krystallisirend, leicht schmelzbar, alkalisch reagirend, zersetzt sich an der Luft langsam unter Entwicklung von Blausäure; sehr giftig.

Rhodankalium, KCyS. Farblose Prismen, in Wasser leicht löslich, leicht schmelzbar.

Schwefligsaures Kalium, $K_2(SO_3)$. Harte, schwer lösliche Krystalle.

Unterschwefligsaures Kalium, $K_2(S_2O_3)$. Krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich, in Alkohol unlöslich.

Schwefelsaures Kalium: a) normales, $K_2(SO_4)$. Bitterlich salzig schmeckend, kystallinisch, luftbeständig, in Wasser löslich, in Weingeist sehr schwer löslich; — b) saures, $KH(SO_4)$, in Wasser sehr leicht löslich.

Unterchlorigsaures Kalium, K(ClO) [199].

Chlorsaures Kalium, $K(ClO_3)$. Perlmutterglänzende blättrige Krystalle; Geschmack unangenehm; giebt beim Erhitzen Sauerstoff [197].

Ueberchlorsaures Kalium, $K(ClO_4)$.

Jodsaures Kalium, $K(JO_3)$. Schwer lösliche Krystalle.

Bromsaures Kalium, $K(BrO_3)$. Krystallinisch.

Salpetrigsaures Kalium, $K(NO_2)$.

Salpetersaures Kalium (Kalisalpeter), $K(NO_3)$. Krystallinisch, wasserfrei, Geschmack kühlend, ein wenig bitter und salzig [167, 191].

Phosphorsaures Kalium, $K_3(PO_4)$. Leicht lösliche Krystalle.

Arsensaures Kalium, $KH_2(AsO_4)$. Luftbeständige, leicht lösliche Krystalle.

Kohlensaures Kalium: a) normales, $K_2(CO_3)$. Weiss, an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehend, zerfliesslich, wird fabrikmässig dargestellt: Pottasche [166]; — b) saures, $KH(CO_3)$.

Oxalsaures Kalium: a) saures (Kleesalz oder Sauerkleesalz), $KH(C_2O_4) + 2H_2O$. Scharf sauer schmeckend, giftig; im Sauerklee und verschiedenen anderen Pflanzen vorkommend [85]; — b) normales, $K_2(C_2O_4) + 2H_2O$.

Kieselsaures Kalium, Kieselsäure und Kali vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen. Bemerkenswerth: das Wasserglas [169] und verschiedene salzartige Doppelverbindungen, Glas, Porcellan [173, 174].

16. **Natrium**, Na. Entdeckt 1807 von DAVY. Vork.: in mehreren Mineralien, namentlich im Kochsalz. Eigensch. und Darst. [44, 76].

Natron, Na_2O, **Natriumhydrat**, $NaHO$. Eigensch. und Darst. [44, 167]. Nächst dem Kali die stärkste Base, scheidet aus den meisten Salzlösungen die darin enthaltene Base ab.

Schwefelnatrium, Na_2S, dem Schwefelkalium analog.

Natriumsulphhydrat, $NaHS$, dem Kaliumsulphhydrat analog.

Natriumdisulphid, Na_2S_2.

Natriumpentasulphid, Na_2S_5.

Chlornatrium (Kochsalz, Seesalz, Steinsalz), $NaCl$ [170].

Bromnatrium, $NaBr$, und Jodnatrium, NaJ. Beide krystallinisch, in Wasser leicht löslich.

Fluornatrium, $NaFl$. Krystallisirend.

Unterschwefligsaures Natrium, $Na_2(S_2O_3) + 5H_2O$. Krystallinisch [220, 221].

Schwefligsaures Natrium: a) normales, $Na_2(SO_3) + 7H_2O$; — b) saures, $NaH(SO_3)$.

Schwefelsaures Natrium (Glaubersalz), $Na_2(SO_4) + 10H_2O$ [168].

Unterchlorigsaures Natrium, $Na(ClO)$ [199].

Chlorsaures Natrium, $Na(ClO_3)$. Sehr leicht löslich.

Phosphorsaures Natrium: a) $^1/_3$saures, $Na_2H(PO_4) + 24H_2O$. — b) normales, $Na_3(PO_4) + 24H_2O$; — c) $^2/_3$saures, $NaH_2(PO_4) + 2H_2O$. In diesen Salzen ist die dreibasische oder gewöhnliche Phosphorsäure enthalten, s. o. Phosphorsäure [267].

Pyrophosphorsaures Natrium: a) normales, $Na_4(P_2O_7) + 10H_2O$; — b) saures, $Na_2H_2(P_2O_7)$ [267].

Metaphosphorsaures Natrium, $Na(PO_3)$.

Salpetersaures Natrium, (Natronsalpeter), $Na(NO_3)$ [167, 168].

Arsensaures Natrium, $Na_2H(AsO_4) + 24H_2O$.

Antimonsaures Natrium, $Na(SbO_3) + 7H_2O$.

Kohlensaures Natrium: a) normales (Soda), b) saures [169].

Borsaures Natrium: a) normales, $Na(BO_4) + 4H_2O$, b) saures (Borax) $Na_2(B_4O_7) + 10H_2O$ [170].

Kieselsaures Natrium. Auch hier giebt es verschiedene Salze. Siehe Wasserglas und Glas [169, 173].

17. **Ammonium,** H_4N. Hypothetisches Radical; verhält sich in seinen Verbindungen wie ein Alkalimetall [241]. Die Salze des Ammoniums mit flüchtigen Säuren sind vollkommen flüchtig (flüchtiges Alkali).

Schwefelammonium, $(H_4N)_2S$. Entsteht durch directe Vereinigung von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoff bei —15°.

Ammoniumsulphhydrat oder **Ammoniumhydrosulphid,** $(H_4N)HS$, entsteht in wässriger Lösung durch Sättigen von Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. (Diese Lösung, in der analytischen Chemie [235] vielfach gebraucht, wird in der Regel Schwefelammonium genannt.)

Zweifach-Schwefelammonium, $(H_4N)_2S_2$ und **Fünffach-Schwefelammonium,** $(H_4N)_2S_5$, entsteht durch Einwirkung von Luft auf die wässrige Lösung des vorigen oder durch Auflösen von Schwefel in derselben; mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit.

Chlorammonium, (Salmiak), H_4NCl. Entsteht durch directe Vereinigung von Ammoniak, H_3N, und Chlorwasserstoff, HCl [241], beide entweder im gasförmigen Zustande oder in wässriger Lösung. Da sich Ammoniak neben Kohlensäure bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger thierischer Producte bildet, so gewinnt man den Salmiak fabrikmässig durch Sättigung des rohen kohlensauren Ammoniums mit Salzsäure, Abdampfen und Krystallisiren; durch Sublimation wird er gereinigt. Krystallisirt in Oktaëdern und Würfeln.

Brom- und Jodammonium, H_4NBr und H_4NJ. Dem vorigen ganz ähnlich, doch leicht zersetzbar.

Fluorammonium, H_4NFl. Kleine, leicht lösliche Krystalle; ätzt Glas.

Cyanammonium, H_4NCy. Farblose Würfel, leicht zersetzbar, nach Blausäure riechend.

Schwefelsaures Ammonium, $(H_4N)_2SO_4$. Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Salpetrigsaures Ammonium, $(H_4N)NO_2$. Zerfällt beim Erwärmen in Wasser und Stickgas.

Salpetersaures Ammonium, $(H_4N)NO_3$. Rhombische Prismen, an feuchter Luft zerfliesslich. Schon bei gelinder Wärme schmelzend und sich dabei in Wasser und Stickoxydul zersetzend [196].

Phosphorsaures Ammonium, $[(H_4N)_2H]PO_4$. Grosse farblose Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak und Phosphorsäure. Aus saurer Lösung krystallisirt ein saures Salz $[(H_4N)H_2]PO_4$.

Phosphors. Natrium-Ammonium od. Phosphorsalz, $[(H_4N)NaH]PO_4 + 8H_2O$. Krystallisirt aus einer gemischten Lösung von phosphorsaurem Natrium und Salmiak, hinterlässt beim Erhitzen metaphosphorsaures Natrium, $NaPO_3$.

Kohlensaures Ammonium: a) normales, $(H_4N)_2CO_3$; — b) saures, $(H_4N)H . CO_3$; — c) anderthalbsaures (Sesquicarbonat), $(H_4N)_4C_3O_8$. Letzteres ist das gewöhnliche, im Handel vorkommende Salz, gewonnen durch trockne Destillation thierischer Abfälle (Hirschhornsalz).

Oxalsaures Ammonium: a) normales, $(H_4N)_2C_2O_4 + H_2O$, farblose, schwer lösliche Krystalle; — b) saures, $[(H_4N)H]C_2O_4$, noch schwerer löslich als das vorige.

VII. Calciumgruppe.

Zweiwerthig. Leicht oxydirbar, doch weniger leicht als die Metalle der vorigen Gruppe. Zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; lösen sich stürmisch in verdünnten Säuren. Ihre Oxyde von der Formel RO schwer löslich, starke Basen; ihre Sulphide sehr schwer löslich, von basischem Charakter; ihre Chloride sowie ihre Salze mit starken Säuren indifferent gegen Lackmus. Ihre Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

18. **Calcium,** Ca. Entdeckt 1808 von Davy. Eigensch. und Darst. [44, 76].

Kalk oder **Kalkerde,** CaO. Eigensch., Vork. und Darst. [44, 171].

Calciumhydrat oder **Aetzkalk,** $Ca(HO)_2$. Entsteht durch Löschen von gebranntem Kalk. Kalkbrei, Kalkmilch, Kalkwasser [45, 129].

Schwefelcalcium, CaS. Entsteht durch Glühen von schwefelsaurem Calcium mit Kohle oder von Kalk in einem Strom von Schwefel-

wasserstoff. Weisse erdige Masse; in Wasser sehr schwer löslich; entwickelt durch Einwirken der atmosphärischen Kohlensäure langsam Schwefelwasserstoff.

Calciumsulphhydrat, $Ca(HS)_2$. Entsprechend dem Calciumhydrat. Entsteht durch Kochen der vorigen Verbindung mit Wasser oder durch Sättigung von Kalkbrei mit Schwefelwasserstoff. Behaarte thierische Haut mit dieser Verbindung in breiartigem Zustande bestrichen, lässt sich nach kurzer Einwirkung leicht enthaaren.

Chlorcalcium, $CaCl_2$. Farblos, in starker Hitze schmelzbar, sehr leicht löslich, sehr hygroskopisch; krystallisirt: $CaCl_2 + 6H_2O$.

Fluorcalcium, CaFl. Unlöslich. Vork.: in Form schöner, verschieden gefärbter, würfelförmiger Krystalle als Flussspath. Benutzung als Zuschlag beim Verschmelzen der Erze [73] und zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure [153].

Schwefelsaures Calcium (Gyps), $Ca(SO_4) + 2H_2O$. Vork. und Eigensch. [172].

Unterchlorigsaures Calcium, $Ca(ClO)_2$. Bestandtheil des Bleichkalkes [198, 199].

Phosphorsaures Calcium, $Ca_3(PO_4)_2$ (Tricalciumphosphat), findet sich als Phosphorit und Apatit [172] und im Ackerboden, sowie mit kohlensaurem Calcium gemengt in den Knochen. Durch Mischen mit conc. Schwefelsäure (Aufschliessen) bildet sich ein saures Calciumphosphat von der Formel $CaH_4(PO_4)_2$, welches aus seiner Lösung in Blättchen krystallisirt.

Kohlensaures Calcium, $Ca(CO_3)$. Kommt in der Natur in Form verschiedener Mineralien vor [171]. Löst sich in kohlensaurem Wasser in Form eines sauren Salzes $CaH_2(CO_3)_2$, welche Lösung durch Erhitzen wieder das neutrale Salz in unlöslichem Zustande abscheidet (Entstehung von Tropfstein, Kalksinter, Sprudelstein, Kesselstein etc.).

Oxalsaures Calcium, $Ca(C_2O_4) + 4H_2O$. Unlöslich, verwandelt sich bei gelindem Erhitzen in kohlensaures Calcium. Vork.: häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen.

Kieselsaures Calcium. Von verschiedener Zusammensetzung. Vork.: als Wollastonit, Okenit etc.

19. **Barium,** Ba. Entdeckt 1808 von Davy. Eigensch. [45, 76].

Baryt oder **Baryterde,** BaO. Darstellung durch starkes Glühen von salpetersaurem Barium. Weissliche, erdige Masse; zieht begierig

Wasser an und löscht sich damit wie Kalk unter starker Erhitzung; in Wasser schwer löslich; reagirt alkalisch und ist giftig.

Bariumhydrat oder **Aetzbaryt**, $Ba(HO)_2$. Entsteht durch Löschen des vorigen. Krystallisirt in wasserhellen Tafeln und Säulen mit 8 Mol. Wasser: $Ba(HO)_2 + 8H_2O$, und ist in dieser Form in 20 Thl. Wasser von $+ 15^0$ oder 3 Thle. siedenden Wassers löslich (Barytwasser).

Bariumsuperoxyd, BaO_2. Entsteht durch Erhitzen von Baryt in Sauerstoff auf 300—400°. Graue erdige Masse, verwandelt sich bei höherer Temperatur wieder in Bariumoxyd. Wird durch Kochen mit Wasser in Bariumhydrat und Sauerstoff zerlegt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in schwefelsaures Barium verwandelt, wobei der überschüssige Sauerstoff nicht entweicht, sondern mit dem Wasser der Lösung Wasserstoffsuperoxyd bildet [271].

Schwefelbarium, BaS. Entsteht durch Reduction des schwefelsauren Bariums unter Glühen mit Kohle. Auf diese Weise wird der in der Natur reichlich vorkommende Schwerspath verarbeitet:

Bariumsulphhydrat, $Ba(HS)_2$, entsteht durch Einwirkung von Wasser auf das vorige.

Chlorbarium, $BaCl + 2H_2O$. Krystallisirt, luftbeständig, ziemlich leicht löslich, bitter und scharf salzig schmeckend; giftig.

Schwefelsaures Barium, $Ba(SO_4)$. In Wasser vollkommen unlöslich.

Salpetersaures Barium, $Ba(NO_3)_2$. Löslich, krystallinisch.

Kohlensaures Barium, $Ba(CO_3)$. Unlöslich. Vork.: krystallisirt als Witherit.

20. **Strontium**, Sr. Entdeckt 1808 von Davy. Eigensch. [45, 76].

Strontian oder **Strontianerde**, SrO. Dem Baryt analog. Krystallisirt.

Strontiumhydrat, $Sr(HO)_2$. Krystallisirt mit $8H_2O$.

Chlorstrontium, $SrCl_2 + 6H_2O$. Leicht löslich, zerfliesslich.

Schwefelsaures Strontium, $Sr(SO_4)$. Vork.: in ausgezeichnet schönen Krystallen als Cölestin.

Salpetersaures Strontium, $Sr(NO_3)_2$. Krystallisirt, leicht löslich, Anwendung zu Buntfeuer [197].

Kohlensaures Strontium, $Sr(CO_3)$. In Wasser unlöslich. Vork.: krystallisirt als Strontianit.

VIII. Magnesiumgruppe.

Zweiwerthig. An der Luft weniger leicht oxydirbar. Zersetzt das Wasser erst bei Siedetemperatur. Das Oxyd von der Formel RO eine mässig starke Base; unlöslich. Wird von verdünnten Säuren aufgelöst. Chloride etc. sowie die Salze mit starken Säuren indifferent gegen Lackmus. Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

21. **Magnesium**, Mg. Entdeckt 1808 von Davy. Vork.: in verschiedenen Mineralien, im Meerwasser und in Salzsoolen. Eigensch. und Darst. [9, (76!) 77].

Magnesia, MgO. Eigensch. und Vork. [43].

Chlormagnesium, $MgCl_2$. Krystallinisch, leicht löslich, zerfliesslich. Vork.: in Salzsoolen und im Meerwasser. Krystallisirt auch mit $6H_2O$.

Chlorkalium-Magnesium, $MgCl_2,KCl + 12H_2O$. Bildet den Carnallit unter den Stassfurter Abraumsalzen [170].

Schwefligsaures Magnesium, $Mg(SO_3) + 6H_2O$. Krystallinisch, löslich; wird medicinisch angewendet.

Schwefelsaures Magnesium (Bittersalz), $Mg(SO_4) + 7H_2O$ [171]. Ein Salz von der Formel $Mg(SO_4) + H_2O$ bildet den Kieserit, ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Magnesium und schwefelsaurem Kalium unter den Stassfurter Abraumsalzen [176].

Salpetersaures Magnesium, $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$. Zerfliessliche Krystalle.

Phosphorsaures Magnesium, $(Mg_2H)PO_4 + 14H_2O$. Unlöslich. Bildet einen Bestandtheil der Getreidesamen und thierischen Knochen.

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium, $[(H_4N)Mg]PO_4 + 6H_2O$. Entsteht durch Krystallisation aus einer gemischten Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natrium und Chlorammonium-Magnesium. Setzt sich auch aus faulendem Harn in kleinen Krystallen ab. Geht beim Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium über.

Kohlensaures Magnesium, $Mg(CO_3)$. Sehr lockres unlösliches Pulver. Vork.: als Magnesit [171].

Kieselsaures Magnesium. Kieselsäure und Magnesia verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen zu Salzen, welche verschiedene Mineralien bilden, z. B. Asbest, Talk, Meerschaum, Speckstein.

IX. Aluminiumgruppe.

Vierwerthig. An der Luft wenig oxydirbar. Zersetzen das Wasser nur in Dampfform und beim Glühen; werden von verdünnten Säuren* leicht gelöst. Oxyde von der Formel R_2O_3 unlöslich, schwache Basen; Chloride und Salze mit starken Säuren reagiren, soweit sie löslich sind, sauer. Ihre Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht gefällt; durch Schwefelammonium als Oxyde niedergeschlagen.

22. **Aluminium,** Al. Entdeckt 1827 von WÖHLER. Eigensch. [9] Darst. durch Reduction von Chloraluminium mittels Natrium [77].

Aluminiumoxyd oder **Thonerde,** Al_2O_3. Weisses unlösliches Pulver, Vork.: krystallisirt als Rubin und Saphir, im weniger reinen Zustande als Korund und Smirgel [43]. Löst sich in Kalilauge [145] und verbindet sich mit verschiedenen Metalloxyden zu salzähnlichen Verbindungen (Aluminaten), z. B. Spinell (Magnesium-Aluminiumoxyd).

Aluminiumhydrat oder **Thonerdehydrat,** $Al_2(HO)_6$. Im frisch gefällten Zustande eine sehr voluminöse käsige Masse; nach gelindem Trocknen ein lockeres Pulver. Vork.: als Hydrargyllit.

Chloraluminium, Al_2Cl_3. Krystallinisch, leicht schmelzbar, sehr leicht löslich, zerfliesslich, sehr flüchtig, zischt in Berührung mit Wasser.

Schwefelsaures Aluminium, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Krystallinische Masse; in Wasser ziemlich leicht löslich. Anwendung in der Färberei. Vork.: als Haarkies. Künstlich dargestellt durch Behandeln von Thon (Kaolin) mit conc. Schwefelsäure.

Schwefelsaures Kalium-Aluminium (Kaliumalaun), $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$. Krystallisirt in farblosen Oktaëdern. Darst. und Anwendung [172]. — Verbindungen analoger Constitution und isomorph mit dem gewohnlichen Alaun existiren, in denen das Kalium durch Natrium, Ammonium, Rubidium oder Cäsium und das Aluminium durch Eisen, Mangan oder Chrom vertreten ist, z. B. Natriumaluminiumalaun, Ammoniumchromalaun, Kaliumeisenalaun etc.

Phosphorsaures Aluminium. Durch Fällung gebildet, ein gelatinöser Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Vork.: krystallisirt als Wavellit.

* Hier und in dem Folgenden sind namentlich nur Schwefelsäure und Salzsäure gemeint. Die Salpetersäure löst bekanntlich alle Metalle ausser Gold und Platin.

Kieselsaure Thonerde. Kieselsäure und Thonerde verbinden sich in sehr verschiedenen Verhältnissen und bilden verschiedene Mineralien, namentlich zahlreiche Doppelsalze, darunter Feldspath oder kieselsaures Kalium-Aluminium, dem Kaliumalaun analog. Amorph als Verwitterungsproduct verschiedener Gesteine. Im reinsten Zustande Kaolin oder Porcellanthon, weniger rein Töpferthon oder Thon schlechtweg, Lehm, Letten etc. In Wasser und Säuren völlig unlöslich [174].

Ueber Ultramarin und Thonwaaren vgl. [174, 176].

B. SCHWERE METALLE.

X. Eisengruppe.

Vierwerthig (zweiwerthig). An der Luft, namentlich an feuchter, ziemlich leicht veränderlich. Zersetzen das Wasser in Dampfform bei Glühhitze (Mangan auch bei gewöhnlicher Temperatur). Werden von verdünnten Säuren ziemlich leicht gelöst. Oxyde von der Formel R_2O_3 und Oxydule von der Formel RO unlöslich; schwache Basen. Oxydule (ausser Chrom) im Allgemeinen stärkere Basen als die Oxyde; Superoxyde RO_2 und Säuren von der Formel RO_3 (Ueber-Säure R_2O_7) geben leicht einen Theil ihres Sauerstoffes ab. Letztere bilden mit Basen wohlcharakterisirte Salze. Sulphide im Wassser unlöslich, in verdünnten Säuren löslich. Chloride und Salze mit starken Säuren reagiren sauer. Ihre Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht gefällt; werden dagegen aus neutraler oder alkalischer Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle (Chrom nur als Oxyd) niedergeschlagen.

23. **Chrom,** Chromium, Cr. Entdeckt 1797 von VAUQUELIN. Vork.: nur als Erz. Schwerer schmelzbar als Platin. Spec. Gew. 6,8.

Chromoxydul, CrO. Braunes Pulver; sehr leicht höher oxydirbar. Zersetzt das Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

Chromoxydulhydrat (Chromhydroxydul), $Cr(HO)_2$. Entsteht als brauner Niederschlag, wenn man eine Lösung von Chromchlorür mit Kali oder Ammoniakflüssigkeit versetzt. Oxydirt sich sogleich höher.

Chromoxyd, Cr_2O_3. Grünes Pulver oder grünschwarze, halb metallisch glänzende, äusserst harte Krystalle [43].

Chromoxydhydrat (Chromhydroxyd), $Cr_2(HO)_6$. Entsteht als missfarbiger Niederschlag durch Versetzen einer Lösung von Chrom-

chlorid mit Kali oder Ammoniakflüssigkeit. Bildet zwei Modificationen: eine rothviolette und eine grüne.

Chromoxyduloxyd, Cr_3O_4. Entsteht durch Höheroxydation von Chromhydroxydul bei Abschluss von Luft. Rothbraunes Pulver.

Chromsäure, CrO_3. Krystallisirt in blutrothen Prismen; leicht löslich zu einer intensiv gelbrothen Flüssigkeit; färbt die Haut gelb; schmilzt in höherer Temperatur und entwickelt dann Sauerstoff unter Zurücklassung von grünem Oxyd; wird durch Ammoniakgas, Alkohol, überhaupt durch organische Körper zu Chromoxyd reducirt [200, 201]; bildet zahlreiche, wohl charakterisirte, meist schön gefärbte Salze.

Chromchlorür, $CrCl$. Entsteht durch gelindes Erhitzen des Chlorides in Wasserstoffgas. Weiss, in Wasser mit blauer Farbe löslich. Die Lösung oxydirt sich rasch an der Luft.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6. Wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrom, wobei es in Form prächtig pfirsichblüthrother krystallinischer Blättchen sublimirt. In kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem allmälig zu einer grünen Flüssigkeit löslich.

Chromchlorid, wasserhaltiges, $CrCl_6 + 12H_2O$. Entsteht durch Auflösen von Chromhydroxyd in Chlorwasserstoffsäure. Hieraus krystallisirt die Verbindung in Form schön grüner Krystalle.

Schwefelsaures Chromoxyd, $Cr_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Ausserdem mehrere basische Salze.

Schwefelsaures Chromoxydkalium, S. Alaun [280].

Chromsaures Kalium: a) neutrales oder einfach-saures, $K_2(CrO_4)$. Schön gelbe, durchsichtige, luftbeständige Krystalle, in Wasser leicht löslich, stark färbend. — b) saures, zweifach-saures oder dichromsaures, $K_2(Cr_2O_7)$. Grosse, wasserfreie, leicht schmelzbare, schön gelbrothe Krystalle; stark färbend. Dient in der Technik zur Darstellung der verschiedenen Chrompräparate [177].

Chromsaures Ammonium, $(H_4N)_2CrO_4$. Wird erhalten durch vollständige Sättigung einer Chromsäurelösung mit Ammoniak.

Dichromsaures Ammonium, $(H_4N)_2Cr_2O_7$. Erhalten durch Versetzen einer mit Ammoniak gesättigten Chromsäurelösung mit der gleichen Menge ungesättigter Lösung und Verdunsten. Granatrothe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung in sehr stark aufgequollenes grünes Oxyd.

Chromsaures Barium, $Ba(CrO_4)$. Gelb, amorph; als Malerfarbe benutzt (gelbes Ultramarin).

Chromsaures Calcium, $Ca(CrO_4) + 2H_2O$.

Chromsaures Magnesium, $Mg(CrO_4) + 7H_2O$.

Chromsaures Blei: a) normales, $Pb(CrO_4)$. Schön gelber amorpher Niederschlag (Chromgelb). Vork.: als Rothbleierz; — b) basisches, $Pb_2(CrO_5)$. Orangerother amorpher Niederschlag (Chromroth).

24. **Eisen,** Ferrum, Fe. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Eigensch. etc. [6, 57, 61, 73, 74, 75, 137, 160].

Eisenoxydul, FeO. Schwarzes Pulver.

Eisenoxydulhydrat oder **Eisenhydroxydul,** $Fe(HO)_2$. Entsteht durch Fällung von Eisenoxydulsalzlösungen durch Kali- oder Ammoniakflüssigkeit. Weisser, voluminöser Niederschlag, an der Luft rasch grün, zuletzt braun werdend durch Sauerstoffabsorption [145].

Eisenoxyd, Fe_2O_3. Rothes bis rothbraunes Pulver. Dargestellt durch Glühen von Eisenhydroxyd oder Eisensalzen mit flüchtigen Säuren [145] (Colcothar oder caput mortuum). Vork.: als Eisenglanz, Eisenglimmer, Rotheisenstein (auch Blutstein oder Glaskopf genannt).

Eisenoxydhydrat oder **Eisenhydroxyd,** $Fe_2(HO)_6$. Entsteht als braunrother amorpher Niederschlag durch Versetzen einer Eisenoxydsalzlösung mit Kali- oder Ammoniakflüssigkeit [145]. Vork.: als Brauneisenstein.

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4. Entsteht durch Verbrennen von Eisen in Sauerstoff oder durch Glühen von Eisendraht in Wasserdampf. Vork.: als Magneteisenstein.

Eisensäure, (FeO_3), ist in freiem Zustande nicht bekannt.

Schwefeleisen: a) *Einfach-*, FeS, entsteht durch Zusammenschmelzen von Schwefel und glühendem Eisen [57]; graulich broncefarbene krystallinische Masse, wird von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Oxydulsalz gelöst [229]. — b) *Zweifach-*, FeS_2. Natürlich vorkommend als Schwefelkies; krystallisirt in Würfeln und Oktaëdern; hell messinggelb bis goldgelb, metallglänzend. — c) *Anderthalb-*, Fe_2S_3, entsteht durch Erhitzen gleicher Theile Eisen und Schwefel nicht bis zum Schmelzen. Ausserdem existiren noch Verbindungen anderer Zusammensetzung, z. B. der Magnetkies, Fe_8S_9 etc.

Eisenchlorür, $FeCl_2$. Entsteht durch Glühen von Eisen in Chlorwasserstoffgas; weisse talkartige Schuppen.

Eisenchlorür, wasserhaltiges, $FeCl_2 + 4H_2O$. Entsteht durch Auflösen von Eisen in verdünnter Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation [137]. Schön grüne Krystalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich, an der Luft zerfliesslich.

Eisenchlorid, Fe_2Cl_3. Entsteht durch Glühen von Eisen in

Chlorgas [61]. Eisenschwärze, metallglänzende Schuppen, leicht flüchtig, leicht löslich, zerfliesslich, mit Wasser unter starker Erhitzung zu einer rothgelben Flüssigkeit löslich.

Eisenchlorid, wasserhaltiges, $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$. Entsteht durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure und Sättigen einer Eisenchlorürlösung mit Chlor und Abdampfen der Flüssigkeit. Strahlig krystallinische Masse, zerfliesslich. Die Lösung löst frisch gefälltes Eisenoxyd und bildet damit basisches Chlorid.

Eisenjodür, FeJ_2. Entsteht durch directe Verbindung seiner Elemente; giebt mit $4H_2O$ eine krystallisirte Verbindung.

Eisenjodid, Fe_2J_6. Nur in Lösung bekannt, durch Auflösen von Jod in Eisenjodür.

Schwefelsaures Eisenoxydul od. **Eisenvitriol**, $Fe(SO_4) + 7H_2O$ [177].

Schwefelsaures Eisenoxydulammonium, $(H_4N)_2Fe(SO_4)_2 + 6H_2O$. Blassgrüne, luftbeständige Krystalle.

Schwefelsaures Eisenoxyd, normales, $Fe_2(SO_4)_3$. Entsteht durch Auflösen von Eisenhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure. Ausserdem existiren verschiedene basische Salze.

Salpetersaures Eisenoxydul, $Fe(NO_3)_2$. Entsteht durch Auflösen von Schwefeleisen in sehr verdünnter kalter Salpetersäure. (Beim Auflösen von Eisen in dieser Säure entsteht zugleich salpetersaures Ammonium [240]).

Salpetersaures Eisenoxyd, $Fe(NO_3)_6 + 18H_2O$. Fast farblose, sehr lösliche, etwas zerfliessliche Krystalle.

Phosphorsaures Eisenoxydul, $Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$. Weisser amorpher Niederschlag. Vork.: als Vivianit.

Phosphorsaures Eisenoxyd, $Fe_2(PO_4)_2 + 4H_2O$. Gelblich weisser Niederschlag.

Kohlensaures Eisenoxydul, $Fe(CO_3)$. Vork.: als Eisenspath oder Sphärosiderit. In kohlensaurem Wasser löslich. Bestandtheil der eisenhaltigen Mineralwssser.

Kaliumeisencyanür, **Ferrocyankalium** oder **gelbes Blutlaugensalz**, $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ [226].

Kaliumeisencyanid, **Ferridcyankalium** oder **rothes Blutlaugensalz**, $K_6Fe_2Cy_{12}$ [226].

25. **Zink**, Zincum, Zn. Bekannt seit Paracelsus. Dargestellt seit 1740. Vork., Eigensch. etc. [5, 57, 61, 137, 160, 189, 209].

Zinkoxyd oder **Zinkweiss**, ZnO [178].

Zinkhydrat (Zinkhydroxyd), $Zn(HO)_2$. Weisser, lockrer Niederschlag, durch Versetzen einer Zinklösung mit Kali oder Ammoniakflüssigkeit.

Schwefelzink, ZnS. Blass gelbliches Pulver; Vork.: als Zinkblende; krystallisirt in verschiedenen Farben.

Zinksulphhydrat oder **Zinkhydrosulphid**, $ZnHS$.

Chlorzink, $ZnCl_2$. Entsteht durch Verbrennen von Zink in Chlorgas, durch Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in Salzsäure und Eindampfen. Farblos, durchscheinend, bei 250° schmelzbar, in der Glühhitze flüchtig, an feuchter Luft zerfliesslich, sehr leicht löslich. Krystallisirt mit 1 Molekül H_2O.

Schwefelsaures Zink oder **Zinkvitriol**, $Zn(SO_4) + 7H_2O$ [177].

Salpetersaures Zink, $Zn_3(PO_4)_2$. Weisses krystallinisches Pulver.

Kohlensaures Zink, $Zn(CO_3)$. Weisses amorphes Pulver. Vork.: krystallisirt als Zinkspath, oder derb als Galmei.

Ausserdem mehrere basische Salze.

25. **Mangan**, Manganum, Mn. Entdeckt 1760 von GAHN. Grauweiss, wenig glänzend, weich, spröde. Spec. Gew. 8,0. Höchst strengflüssig; oxydirt sich schnell an feuchter Luft, zersetzt das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und zerfällt zu einem schwarzgrünen Pulver.

Manganoxydul, MnO. Grünliches Pulver. An der Luft sich bald höher oxydirend.

Manganoxydulhydrat oder **Manganhydroxydul**, $Mn(HO)_2$. Scheidet sich als weisser Niederschlag aus Manganoxydulsalzlösungen auf Zusatz von Kali- oder Ammoniakflüssigkeit ab. An der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch braun werdend.

Manganoxyd, Mn_2O_3. Dargestellt durch Glühen von salpetersaurem Manganoxydul oder Mangansuperoxyd. Bräunlich schwarzes Pulver. Vork.: als Braunit. Löst sich in Säuren unter Sauerstoffabgabe (in Salzsäure unter Chlorentwicklung) zu Manganoxydulsalz (Manganchlorür).

Manganoxydhydrat oder **Manganhydroxyd**, $Mn(H_2O_4)$. Entsteht durch Höheroxydation des Manganhydroxyduls an der Luft. Braunes Pulver. Vork.: als Manganit.

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4. Braunes Pulver oder krystallisirt. Vork.: als Hausmannit.

Mangansuperoxyd, MnO_2. Braunes Pulver. Vork.: als Braunstein, Pyrolusit oder graues Manganerz in eisengrauen, metallglänzenden,

strahlig krystallinischen Massen. Giebt beim Glühen und beim Behandeln mit Säuren einen Theil seines Sauerstoffs ab [202, 203]. Mit Wasser bildet es verschiedene Hydrate.

Mangansäure, MnO_3. Im freien Zustande nicht bekannt. Bildet mit Alkalien leicht lösliche, grün gefärbte Salze.

Uebermangansäure, Mn_2O_7. Grünlich schwarze, metallglänzende Flüssigkeit; rasch Feuchtigkeit anziehend, in Wasser mit prächtig purpurrother Farbe löslich, explodirt bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung; wirkt höchst oxydirend, entzündet organische Körper [203]. Mit Alkalien bildet sie schön carmoisinroth gefärbte Salze (Chamäleon).

Schwefelmangan, MnS. Fleischroth, an der Luft sich bald unter Abscheidung von Schwefel zu Manganhydroxyd oxydirend. Vork.: krystallisirt als Manganglanz oder Manganblende.

Manganchlorür, $MnCl_2 + 4H_2O$. Blassrothe, körnig krystallinische Salzmasse, zerfliesslich, im Wasser leicht löslich.

Manganchlorid, Mn_2Cl_6. Wird als Lösung erhalten, wenn man Manganhydroxyd mit kalter Salzsäure behandelt; die Lösung reducirt sich, rasch beim Erwärmen, unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür.

Schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol, $Mn(SO_4) + 7H_2O$. Blassrosenrothe, durchsichtige Krystalle..

Schwefelsaures Manganoxyd, $Mn_2(SO_4)_3$. Sehr unbeständig.

Salpetersaures Manganoxydul, $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$. Farblose, sehr leicht zerfliessliche Prismen.

Kohlensaures Manganoxydul, $Mn(CO_3)$. Weisses Pulver; Vork.: krystallisirt als Manganspath und derb als Dialogit; vielfach verbreitet im Ackerboden und in Mineralquellen.

27. **Cobalt**, Cobaltum, Co. Entdeckt 1733 von GEORG BRANDT. Stahlgrau, stark glänzend, sehr politurfähig, hart, dehnbar, sehr fest; spec. Gew. 8,5; schmilzt ungefähr so schwer wie Roheisen.

Cobaltoxydul, CoO. Grünliches bis aschgraues Pulver.

Cobaltoxydulhydrat oder **Cobalthydroxydul**, $Co(HO)_2$. Entsteht als rosenrother Niederschlag aus siedenden Cobaltoxydullösungen auf Zusatz von Kali.

Cobaltoxyd, Co_2O_3. Schwarzbraunes Pulver, erhalten durch gelindes Erglühen von salpetersaurem Cobaltoxydul.

Cobaltoxydhydrat oder **Cobalthydroxyd**, $Co(HO)_6$. Schwarzes Pulver. Schwache Base. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Oxydulsalz.

Cobaltoxyduloxyd, Co_3O_4. Entsteht durch schwaches Glühen des Hydroxyds als schwarzes Pulver.

Schwefelcobalt: a) *Einfach-*, CoS, graugelb, krystallinisch. — b) *Anderthalb-*, Co_2S_3, röthlich silberweiss, krystallisirt, metallglänzend als Cobaltkies. — c) *Zweifach-*, CoS_2, schwarzes Pulver.

Cobaltchlorür, $CoCl + 6H_2O$. Erhalten durch Auflösen von Cobalthydroxydul in Salzsäure. Blass pfirsichblüthrothe Krystalle; im wasserfreien Zustande schön blau.

Cobaltchlorid, Co_2Cl_6. Erhalten durch Auflösen von Cobalthydroxyd in kalter Salzsäure; braune Lösung, sehr unbeständig.

Schwefelsaures Cobaltoxydul, $Co(SO_4) + 7H_2O$. Braunrothe Krystalle.

Salpetersaures Cobaltoxydul, $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$. Rothe, zerfliessliche Krystalle; leicht schmelzbar.

Arsensaures Cobaltoxydul, $Co_3(AsO_4) + 8H_2O$. Pfirsichblüthrothes amorphes Pulver; Vork.: in hellrothen Krystallen als Cobaltblüthe.

Kieselsaures Cobaltoxydul, bildet in Glasflüssen die Smalte [178].

Cobaltaluminat oder **Cobaltultramarin** [178].

Cobaltammoniumverbindungen: Die Cobaltoxydulsalze gehen mit Ammoniak verschieden gefärbte Verbindungen ein, welche ein stickstoffhaltiges zusammengesetztes Radical enthalten und unter verschiedenen Namen (Roseo-, Fusco-, Pupureo-, Luteo- und Xantho-Cobaltsalze oder auch Cobaltiaksalze) bekannt sind.

28. **Nickel,** Nicolum, Ni. Entdeckt 1751 von Cronstedt. Eigenschaften [8].

Nickeloxydul, amorph oder krystallisirt in grauschwarz. Oktaëdern.

Nickelhydroxydul, $Ni(HO)_2$. Entsteht durch Fällen von Nickeloxydullösungen mittels eines Alkalis. Grünes Pulver, in Ammoniak leicht löslich.

Nickeloxyd, Ni_2O_3. Schwarzes Pulver. Schwache Base. Giebt in der Glühhitze Sauerstoff ab, löst sich in verdünnten Säuren zu Oxydulsalz unter Entwicklung von Sauerstoff (resp. Chlor).

Schwefelnickel, a) *Einfach-*, NiS. Graugelb, metallglänzend (durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile dargestellt) oder sammetschwarz (durch Fällen einer Nickeloxydullösung mit Schwefelammonium dargestellt). — b) *Zweifach-*, NiS_2. Dunkles eisengraues Pulver.

Nickelchlorür, $NiCl_2$. Entsteht durch Glühen von Nickel in

Chlorgas als gelbe glänzende Krystallschüppchen. Sehr langsam in Wasser löslich mit grüner Farbe.

Schwefelsaures Nickeloxydul, $Ni(SO_4) + 7H_2O$. Schön grüne quadratische Krystalle, leicht löslich.

Salpetersaures Nickeloxydul, $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$. Smaragdgrüne, rhombische Prismen, an feuchter Luft zerfliesslich, leicht löslich.

Kohlensaures Nickeloxydul. Wasserhaltiger apfelgrüner Niederschlag.

29. **Uran**, Uranium, U. Entdeckt 1789 von KLAPROTH. Grauweiss, spröde; läuft an der Luft gelb an. Spec. Gew. 18,4.

Uranoxydul, UO. Krystallinisches, schwarzes Pulver; unlöslich in Säuren.

Uranoxydulhydrat oder **Uranhydroxydul**, $U(HO)_2$. Rothbraunes Pulver.

Uranoxyd, U_2O_3. Ziegelrothes Pulver.

Uranoxyduloxyd, U_3O_4. Dunkelgrünes Pulver. Vork.: als Uranpecherz oder Pechblende.

XI. Zinngruppe.

Vierwerthig (dreiwerthig). Wenig, resp. gar nicht veränderlich an der Luft, zersetzen das Wasser nicht, selbst nicht den Wasserdampf bei Glühhitze. Die Edelmetalle von Säuren gar nicht, Zinn von warmer Salzsäure angegriffen. Ihre Oxyde unlöslich; sehr schwache Basen. Ihre angesäuerten Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt: die dabei entstehenden Schwefelmetalle in Schwefelammonium löslich [236].

30. **Zinn**, Stannum, Sn. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Eigensch. [4, 56, 61, 138].

Zinnoxydul, SnO. Entsteht durch schwaches Erhitzen des folgenden unter Luftabschluss. Violettschwarzes krystallinisches Pulver.

Zinnoxydulhydrat oder **Zinnhydroxydul**, $Sn(HO)_2$. Entsteht durch Fällen einer Zinnchlorürlösung mittels kohlensaurer Alkalien als weisser Niederschlag. Schwache Salzbasis.

Zinnoxyd oder **Zinnsäureanhydrid**, SnO_2. Weisses oder gelbliches, unschmelzbares Pulver. Entsteht durch Verbrennen von Zinn bei hoher Temperatur an der Luft oder in Sauerstoff, sowie durch Glühen des folgenden. Vork.: in schönen Krystallen als Zinnstein.

Zinnoxydhydrat oder **Zinnsäure**: Wasserhaltige Oxyde des Zinns entstehen durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf metallisches Zinn (gewöhnliche Zinnsäure und Metazinnsäure). Verhalten sich nur starken Säuren gegenüber als schwache Basen, gegen starke Basen aber als Säuren (Stannate oder Metastannate).

Schwefelzinn: a) *Zinnsulphür*, SnS. Entsteht durch Erhitzen von Zinn mit Schwefel als metallartige, bläulichgraue, krystallinische Masse oder durch Fällen von Oxydulsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff als dunkelbrauner Niederschlag. — b) *Zinnsulphid*, SnS_2. Entsteht durch Fällen der Lösungen von Zinnchlorid oder zinnsauren Salzen durch Schwefelwasserstoff als hellgelber Niederschlag. In Form goldglänzender Krystallblättchen (Mussivgold) erhält man es durch Erwärmen einer Mischung von Zinn (oder Zinnamalgam), Schwefel und Salmiak.

Zinnchlorür, $SnCl_2$. Entsteht durch Erhitzen von Zinn in Chlorwasserstoffgas oder durch Auflösen von Zinn in conc. Salzsäure. Krystallisirt mit $2H_2O$ (Zinnsalz).

Zinnchlorid, $SnCl_4$. Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Zinn. Farblose, dünne, sehr flüchtige, stark rauchende Flüssigkeit [61]. Verbindet sich mit $5H_2O$ zu einem krystallinischen Hydrat.

Oxysalze ohne Bedeutung.

Stannate: Zinnsaures Kalium, $K_2SnO_3 + 4H_2O$; zinnsaures Natrium, $Na_2SnO_3 + 3H_2O$; metazinnsaures Kalium, $K_2H_8Sn_5O_{15}$; metazinnsaures Natrium, $Na_2H_8Sn_5O_{15}$.

31. **Gold**, Aurum, Au. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Eigenschaften [11, 57, 138, 190].

Goldoxydul, Au_2O. Dunkelviolettes Pulver. Entsteht durch Zersetzen des Goldchlorürs mit Kalilauge.

Goldoxyd, Au_2O_3. Dunkelbraunes Pulver. Entsteht durch Zersetzen von Goldchlorid mit kohlensaurem Natrium, wobei Kohlensäure entweicht. Verhält sich als Säure.

Schwefelgold: Sulphide von den Formeln Au_2S und Au_2S_3 entstehen (je nach der Temperatur) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Goldchloridlösung.

Goldchlorür, $AuCl$. Entsteht durch vorsichtiges Erhitzen des Goldchlorids als gelblich weisses Pulver.

Goldchlorid, $AuCl_3$. Entsteht durch Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen der Lösung. Gelbe nadelförmige Krystalle

(chlorwasserstoffhaltig). In Wasser leicht löslich. Färbt die Haut und vegetabilische Faser dunkelpurpurfarben, giebt mit alkalischen Chloriden gut charakterisirte Doppelverbindungen.

Goldcyanür, AuCy, und **Goldcyanid**, $AuCy_3$. Beide geben mit alkalischen Cyaniden lösliche farblose Doppelverbindungen.

Goldpurpur oder **Cassius' Purpur.** Ein inniges Gemenge von fein vertheiltem metallischen Gold (welches purpurfarbig erscheint) und Zinnsäure. Entsteht durch Vermischen einer Lösung von Zinnchlorür mit verdünntem gelösten Goldchlorid.

Oxysalze des Goldes ohne Bedeutung.

32. **Platin**, Platina, Pt. Entdeckt 1741 und von WATSON 1750 als eigenthümliches Metall erkannt. Eigensch. [11, 57, 138, 190].

Platinmohr oder **Platinschwamm**, sehr fein vertheiltes metallisches Platin; besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Gase (besonders Wasserstoff) in sich zu verdichten, wobei Wärme frei wird.

Platinoxydul, PtO, und **Platinoxyd**, PtO_2. Nur auf Umwegen darstellbar; mit sehr schwachen basischen Eigenschaften.

Platinsulphür, PtS, und **Platinsulphid**, PtS_2.

Platinchlorür, $PtCl_2$. Entsteht durch Eindampfen von Platinchloridlösung und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes. Braunes oder grüngraues Pulver, in Wasser unlöslich, in Salzsäure mit rother Farbe löslich.

Platinchlorid, $PtCl_4$. Entsteht durch Auflösen von Platin in Königswasser und vorsichtiges Eindampfen. Rothe Salzmasse, in Wasser mit intensiv weingelber Farbe löslich.

Platindoppelchloride. Sowohl das Chlorür als auch das Chlorid haben eine sehr grosse Neigung, mit den verschiedensten Metallchloriden Doppelverbindungen zu geben, welche meist sehr gut charakterisirte krystallinische Salze sind, z. B. Kalium-, Natrium-, Ammonium-Platinchlorid etc.

Platincyanür, $PtCy_2$, und **Platincyanid**, Pt_2Cy_6. Beide bilden ebenfalls eine grosse Zahl gut charakterisirter Doppelcyanüre.

Ammoniumverbindungen des Platins (Platinbasen oder Platinamine). Durch Einwirkung von Ammoniak auf gewisse Salze des Platins entstehen eigenthümliche salzartige Verbindungen, in denen platin-, stickstoff-, auch wohl chlorhaltige Radicale enthalten sind: Platosammonium-, Platosdiammonium-, Chlorplatinammonium-, Chlorplatindiammoniumverbindungen etc.

Oxysalze des Platins ohne Bedeutung.

XII. Bleigruppe.

Zweiwerthig (einwerthig und dreiwerthig). An der Luft wenig veränderlich; zersetzen das Wasser nicht; in verdünnten Säuren unlöslich, mit Ausnahme des Cadmiums. Oxydule R_2O, Oxyde RO (bei Pb, Hg, Cu und Cd) oder R_2O (bei Ag) oder R_2O_3 (bei Bi) in Wasser unlöslich; schwache Basen. Die Oxyde stärker als die Oxydule. Säuren bei Bi und den selteneren in Wasser unlöslich, schwach. Ihre angesäuerten Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt und die dabei entstehenden Sulphide in Schwefelammonium unlöslich.

33. **Blei,** Plumbum, Pb. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Eigenschaften etc. [4, 56, 61, 138, 189].

Bleisuboxyd, Pb_2O. Sammetschwarzes Pulver; beim Erhitzen an der Luft leicht zu Bleioxyd verglimmend.

Bleioxyd, PbO. Entsteht durch Verbrennen von Blei an der Luft [2, 42].

Bleioxydhydrat oder **Bleihydroxyd,** $Pb(HO)_2$. Entsteht durch Fällung einer Bleisalzlösung mit Ammoniakflüssigkeit als weisser Niederschlag.

Bleisuperoxyd, PbO_2. Braunschwarzes Pulver; verhält sich ähnlich einer Säure.

Bleioxyduloxyd oder Mennige, Pb_3O_4. Lebhaft rothes Pulver, erhalten durch gelindes Erhitzen von Bleioxyd an der Luft.

Schwefelblei, PbS. Erhalten durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel als graue, halbmetallische Masse oder durch Fällung eines Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als schwarzes glanzloses Pulver. Vork.: krystallisirt in grauen metallglänzenden Krystallen als Bleiglanz.

Chlorblei, PbCl. Krystallinisch, weiss, in Wasser sehr schwer löslich.

Jodblei, PbJ. Schön gelbes, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Schwefelsaures Blei, $Pb(SO_4)$. Krystallinisch, sehr schwer löslich. Vork.: als Bleivitriol.

Salpetersaures Blei, $Pb(NO_3)_2$. Farblose Krystalle; in Wasser löslich; zersetzen sich leicht beim Erhitzen in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff.

Kohlensaures Blei (Bleiweiss), $Pb(CO_3)$; und ausserdem verschiedene basische Salze [178].

34. **Silber**, Argentum, Ag. Seit den ältesten Zeiten bekannt. Eigensch. [10, 57, 61, 138, 189].

Silberoxyd, Ag_2O. Braunes amorphes Pulver. Entsteht durch Fällung von Silbersalzen mit Kali. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Reduction von Silber.

Schwefelsilber, AgS. Entsteht durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber oder durch Fällen von Silbersalzen mit Schwefelwasserstoff als schwarze Masse. Vork.: als Silberglanz.

Chlorsilber, AgCl. Weisser Niederschlag durch Fällen von Silbersalzen mit Salzsäure, in Wasser völlig unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich; im Lichte schwarz werdend; leicht schmelzbar zu einer bräunlichen hornartigen Masse (Hornsilber).

Bromsilber, AgBr, und **Jodsilber**, AgJ. Beide in Wasser unlöslich, in Ammoniak kaum löslich; im Lichte schwarz werdend: Anwendung in der Photographie.

Cyansilber, AgCy. Weisser käsiger Niederschlag. Bildet mit alkalischen Cyaniden krystallisirbare, leicht lösliche Doppelcyanide.

Schwefelsaures Silber, $Ag(SO_4)$. Kleine, farblose, schwer lösliche Krystalle.

Salpetersaures Silber oder Höllenstein, $Ag(NO_3)$. Vielfach benutztes Salz [179].

35. **Quecksilber**, Hydragyrum, Hg. Seit dem Alterthum bekannt. Eigensch. etc. [9, 57, 61, 138].

Quecksilberoxydul, Hg_2O. Schwarzes Pulver, zerfällt schon im Lichte in Metall und Oxyd.

Quecksilberoxyd, HgO. Im krystallinischen Zustande gelblichroth; im amorphen gelb; wird im Lichte grau, beim Erhitzen vorübergehend dunkelpurpurroth bis schwarz. Reducirt sich beim Erhitzen zu Metall unter Entwicklung von Sauerstoff.

Schwefelquecksilber: a) *Sulphür*, Hg_2S, schwarzes Pulver; — b) *Sulphid*, HgS, im amorphen Zustande schwarz; entsteht durch Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber [57]; im krystallinischen Zustande roth (Zinnober) durch Sublimation der schwarzen Modification. Lässt sich auf nassem Wege darstellen.

Quecksilberchlorür oder Kalomel, Hg_2Cl_2 [179].

Quecksilberchlorid oder Aetzsublimat, $HgCl_2$ [179].

Quecksilberjodid, HgJ. Krystallinisch. Scharlachroth oder gelb.

Cyanquecksilber, HgCy. Farblose Prismen, in Wasser löslich,

höchst giftig. Zersetzt sich beim Erhitzen in Metall und Cyangas [225]. Bildet viele Doppelcyanüre.

Rhodanquecksilber, Hg, CNS_2. Entsteht als weisser Niederschlag durch Fällen von Quecksilberoxydsalzen mit Rhodankalium. Bläht sich beim Erhitzen sehr stark zu wurmförmigen Gestalten auf (Pharaonsschlangen).

Schwefelsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2(SO_4)$; **schwefelsaures Quecksilberoxyd**, $Hg(SO_4)$.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, $Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$. Farblose Krystalle, in wenig Wasser unverändert löslich, zersetzt sich mit viel Wasser unter Entstehung eines gelben basischen Salzes.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, $Hg(NO_3)_2 + 8H_2O$. Krystallisirt schwierig, zerfliesslich, zersetzt sich mit Wasser unter Entstehung von basischen Salzen.

Knallsaures Quecksilber oder **Knallquecksilber**. Eine neben Quecksilber noch Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche man durch Einwirkung von Quecksilber oder Quecksilberoxyd auf ein Gemenge von Salpetersäure und Alkohol erhält (Darst. sehr gefährlich); explodirt durch Schlag mit grosser Heftigkeit. Anwendung zu Zündhütchen.

36. **Kupfer**, Cuprum, Cu. Seit dem Alterthum bekannt. Eigenschaften etc. [7, 56, 61, 138, 160, 188].

Kupferoxydul, Cu_2O. Ziegelrothes krystallinisches Pulver; erhalten durch Fällung von Kupferoxydulsalzlösungen mit Kali.

Kupferoxyd, CuO, sammetschwarz; **Kupferoxydhydrat**, $Cu(HO)_2$, schön blau [147] und in Ammoniak leicht löslich (SCHWEIZER'sche Flüssigkeit) [148].

Kupfersulphür, Cu_2S. Entsteht durch Erhitzen von Kupfer in Schwefel als bläulich schwarze bis bleigraue, leicht schmelzbare Masse. Vork.: als Kupferglanz in blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen, ferner in vielen Erzen, welche ausser Kupfer und Schwefel noch Eisen, Zinn, Wismuth, Antimon, auch Arsen enthalten, z. B. Buntkupfererz, Kupferkies, Kupferantimonglanz, Kupferwismuthglanz etc.

Kupfersulphid, CuS. Entsteht durch Fällen von Kupferoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzer Niederschlag. Vork.: blaue bis schwarzblaue Krystalle als Kupferindig.

Kupferchlorür, Cu_2Cl_2. Weisses krystallinisches Pulver; in Wasser

unlöslich, in conc. Salzsäure löslich; wird im Sonnenlichte glänzend kupferfarben.

Kupferchlorid, $CuCl_2 + 2H_2O$. Schön grüne Krystalle. In Wasser zu einer grünen, durch Verdünnen blau werdenden Flüssigkeit löslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd oder **Kupfervitriol**, $Cu(SO_4) + 5H_2O$ [132, 144, 178]. Bildet mit Ammoniak eine tiefblau gefärbte, gut krystallisirende Doppelverbindung.

Salpetersaures Kupferoxyd, $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Hellblaue, tafelförmige, zerfliessliche Krystalle. Hinterlässt beim Glühen reines Kupferoxyd.

Arsenigsaures Kupferoxyd. Ein lebhaft gelbgrün gefärbtes Pulver; bildet mit essigsaurem Kupferoxyd ein prächtig grün gefärbtes Doppelsalz, unter dem Namen Schweinfurter Grün bekannt [178].

Kohlensaures Kupferoxyd. Kohlensäure und Kupferoxyd bilden mehrere basische Salze von blaugrüner bis blauer Farbe, die als Malerfarbe benutzt werden. Vork.: als Malachit und als Kupferlasur.

37. **Wismuth**, Bismuthum, Bi. Entdeckt 1529 von Agricola. Eigensch. etc. [8, 13].

Wismuthoxydul, BiO. Schwarzgraues krystallinisches Pulver.

Wismuthoxyd, Bi_2O_3. Gelbes Pulver. Schwache Base. Bildet farblose Salze, welche durch Wasser meist in basische Salze verwandelt werden.

Wismuthsäure, Bi_2O_5. Rothes in Wasser unlösliches Pulver; durch Glühen zersetzbar, entwickelt mit Salzsäure Chlor. Ihre Salze wenig bekannt.

Schwefelwismuth, Bi_2S_3. Vork.: in Form stahlgrauer Krystalle als Wismuthglanz.

Chlorwismuth, $BiCl_3$. Entsteht durch Verbrennen von Wismuth in Chlorgas. Grauweisse, körnige Masse, leicht schmelzbar, an feuchter Luft zerfliesslich.

38. **Cadmium**, Cadmium, Cd. Entdeckt 1818 von Stromeyer und Hermann. Eigensch. etc. [8, 13, 138].

Cadmiumoxyd, CdO. Entsteht durch Erhitzen von Cadmium an der Luft oder durch Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Cadmium. Rothbraunes bis dunkelbraunes Pulver oder blauschwarze

Krystalle. Das Hydrat, $Cd(HO)_2$ entsteht durch Fällung von Cadmiumsalzen mit Alkalien als weisser Niederschlag.

Schwefelcadmium, CdS. Durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Cadmium oder durch Fällen von Cadmiumsalzen mit Schwefelwasserstoff. Schön gelbes, als Malerfarbe benutztes Pulver.

Chlorcadmium, $CdCl_2 + 2H_2O$. Farblose, prysmatische Krystalle, an der Luft verwitternd.

Schwefelsaures Cadmium, $Cd(SO_4) + 4H_2O$. Farblose grosse Krystalle.

Zweiter Abschnitt.

Theoretische Schlussbetrachtungen.

Einleitung.

Fest und unveränderlich und eben deshalb auch dem Streite der Meinungen entrückt sind in den Naturwissenschaften einzig und allein die Thatsachen der Erfahrung, d. h. die unmittelbaren Resultate genauer und vollständiger Beobachtungen (vergl. S. 18 und 19). Aber sie allein bilden nicht die Wissenschaft, sondern nur die Grundlagen derselben. Jede Thätigkeit des menschlichen Geistes, welche die Erfahrungsresultate sammelt, ordnet, unter allgemeine Gesichtspunkte bringt und ihren inneren ursachlichen Zusammenhang aufzudecken sucht, gehört der Theorie an. Ohne Theorie giebt es keine Erkenntniss; sie allein baut die Wege, die zur Erkenntniss führen. Da aber die Theorie sich immer nur auf den Boden der Erfahrung stellen darf und diese durch das fortdauernd wachsende Beobachtungsmaterial sowohl in quantitativer als auch in qualitativer Hinsicht stete Aenderungen erleidet, so müssen die naturwissenschaftlichen Theorien im Allgemeinen wandelbar sein und könnten streng genommen nur dann zu einem endgiltigen Abschluss gelangen, wenn das ganze Gebiet der Erfahrung vollständig durchforscht wäre. Da dies aber immerfort und überall unmöglich ist, so muss jede Theorie, so lange die Forschung währt, nothwendig einen hypothetischen Charakter an sich tragen.

Je kleiner auf einem bestimmten Gebiete die Zahl der zu sammelnden Erfahrungen ist, je genauer dieselben sich feststellen, je besser sie sich nach Analogien ordnen und unter einheitliche Gesichtspunkte bringen lassen, desto mehr werden auf einem solchen Gebiete die Theorien an Wahrscheinlichkeit gewinnen und zuletzt vielleicht sogar der thatsächlichen Wahrheit nahe kommen. Dies gilt von einzelnen esonders gut durchforschten Gebieten der Physik, z. B. der Akustik,

Optik, Statik und Mechanik, bis zu einem gewissen Grade auch vom Licht, sowie von der Astronomie. Je mehr dagegen die Zahl der Erfahrungen wächst, je grösser die Menge der noch auszuführenden Beobachtungen ist, je weniger unsere Sinnesorgane uns die Ausführung wahrhaft genauer und vollständiger Beobachtungen gestatten und je schwieriger es ist, die Erfahrungsresultate streng nach Analogien zu ordnen: desto weniger wahrscheinlich müssen alle darauf gebauten Theorien sein, desto mehr werden sie den Stempel menschlicher Unvollkommenheit an sich tragen. Dies gilt in ganz hervorragendem Grade von allen Theorien der Chemie.

Trotzdem sind die chemischen Theorien nicht nur zulässig, sondern geradezu nothwendig, wenn die Wissenschaft nicht still stehen soll. Sie allein ermöglichen den Fortschritt, denn sie deuten die Gesichtspunkte an, nach denen hin er seine Bahnen zu richten hat; und deshalb muss auch der Lernende schon sich mit dem Geiste der chemischen Theorien vertraut machen, nicht allein, um den Werth derselben gebührend zu würdigen, sondern auch, um überhaupt die Sprache der Wissenschaft zu verstehen. Die folgenden Schlussbetrachtungen sollen die wichtigsten Principien entwickeln, welche bei der Aufstellung der modernen chemischen Theorien maassgebend gewesen sind.

ERSTES CAPITEL.

Constante Atomgewichte. — Atom- und Moleculargrösse.

Die constante Zusammensetzung der chemischen Verbindungen ist eine feststehende Thatsache. Um sie zu erklären, nimmt man die Existenz von Atomen an, welche für jedes der bis jetzt bekannten 63 Elemente an Substanz und Gewicht unveränderlich sind. Da das absolute Gewicht der Atome nicht erforscht werden kann, so muss man sich mit der Feststellung der relativen Atomgewichte begnügen und hier beginnt die Unsicherheit. Durch die Analyse wohlcharakterisirter Verbindungen gelangt man zunächst zur Kenntniss der procentischen Zusammensetzung z. B.

Wasser	Kali	Kalk	Eisenoxydul	Quecksilberoxydul
88,9 O	16,9 O	28,5 O	22,2 O	7,4 O
11,1 H	83,1 K	71,5 Ca	77,8 Fe	92,6 Hg
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Hiernach berechnet sich für das Wasser das Verhältniss von 8 O zu 1 H. Nimmt man an, dass das Atom des Sauerstoffs 8 und das des

Wasserstoffs 1 wiegt und dass dann in den übrigen vier Verbindungen je 1 Atom Sauerstoff mit 1 Atom Metall verbunden ist, so berechnen sich durch Proportion die Atomgewichte dieser Metalle wie folgt:

Wasser	Kali	Kalk	Eisenoxydul	Quecksilberoxydul
8 O	8 O	8 O	8 O	8 O
1 H	39,1 K	20 Ca	28 Fe	100 Hg.

Diese Atomgewichte fallen mit den auf S. 163 aufgeführten älteren zusammen, und die oben genannten Verbindungen würden dem entsprechend

$$HO \quad KO \quad CaO \quad FeO \quad HgO$$

zu schreiben sein.

Auf dieselbe Weise würden sich dann die Atomgewichte sämmtlicher übrigen Elemente aus ihren Sauerstoffverbindungen berechnen lassen, wobei es am einfachsten ist, bei den Elementen, welche mehr als eine Sauerstoffverbindung haben, diejenige Gewichtsmenge als das Atomgewicht anzunehmen, welche in der sauerstoffärmsten Verbindung mit 8 O verbunden ist. Für die Oxydationsreihe des Stickstoffs würde man demgemäss die Verhältnisszahlen:

Stickoxydul	Stickoxyd	Salpetr. Säure	Untersalpeters.	Salpeters.	
8	16	24	32	40	Gew.-Thl. O,
14	14	14	14	14	„ N,

daraus für N das Atomgewicht 14 und für die obigen Verbindungen die Formeln

$$NO \quad NO_2 \quad NO_3 \quad NO_4 \quad NO_5$$

erhalten.

Bei Elementen, die nur eine Sauerstoffverbindung haben, scheint es das Natürlichste, die mit 8 Gew.-Thl. O verbundene Menge als das Atomgewicht anzunehmen, z. B. 8 Gew.-Thle. O + 12 Gew.-Thle. Mg = 20 Gw.-Thle. Magnesia, woraus 20 das Atomgewicht des Magnesiums wäre. Allein diese Principien sind schon in früheren Zeiten als unzulänglich erkannt worden, wie sich z. B. aus den Formeln

Kupferoxydul	Silberoxydul	Albuminiumoxyd
Cu_2O	Ag_2O	Al_2O_3

ergiebt. Die niedrigsten Sauerstoffverbindungen des Kupfers und Silbers müssten *CuO* resp. *AgO* und das Oxyd des Aluminiums, weil es die einzige Oxydationsstufe für dieses Metall ist, *AlO* geschrieben werden. Nach der gebräuchlichen Formulirung würden mit Zugrundelegung des Gewichtes 8 für Sauerstoff die Atomgewichte *Cu*, *Ag* und *Al*: 32, 108 und 13,75 sein, wogegen bei Annahme der zuletzt genannten Formeln *Cu* = 64, *Ag* = 216 und *Al* = 9,1 sein müsste. Das Kupfer-

oxyd und Silber*oxyd* endlich müssten dem entsprechend nicht, wie von jeher geschehen, *CuO* und *AgO*, sondern CuO_2 und AgO_2 geschrieben werden.

Schon hieraus, noch mehr aber aus der Vergleichung der neuen Atomgewichte mit den älteren folgt, dass noch andere Gesichtspunkte bei der Feststellung der Atomgewichte maassgebend gewesen sein müssen, und diese sollen im Folgenden erläutert werden.

§ 1. Isomorphismus.

(Nach MITSCHERLICH.) — Zahlreiche chemische Verbindungen besitzen bei verschiedenartiger Zusammensetzung doch eine gleiche oder nahezu gleiche Krystallgestalt, z. B. schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Zink und Eisenvitriol, unter Umständen auch Eisenvitriol und Kupfervitriol; ferner gewöhnlicher Alaun, Eisenalaun, Ammoniakalaun, Ammoniakeisenalaun etc. Daraus schliesst man gewiss nicht mit Unrecht, dass solche gleichgestaltete oder isomorphe (von ἴσος gleich und μορφή Gestalt) Verbindungen auch einen gleichen molecularen Bau besitzen. Schreibt man hiernach das schwefelsaure Magnesium und das schwefelsaure Zink $MgSO_4$ und $ZnSO_4$, also die Magnesia und das Zinkoxyd MgO und ZnO, so wird man nach den Grundsätzen des Isomorphismus auch den Eisenvitriol $FeSO_4$, also das Eisenoxydul FeO schreiben müssen. Da weiter der Eisenvitriol unter Umständen mit dem Kupfervitriol unter gleicher Krystallgestalt zusammenkrystallisiren kann, so ist auch letzterer $CuSO_4$ und das Kupferoxyd CuO (nicht CuO_2) zu schreiben. Hiernach berechnen sich, wenn man für den Sauerstoff das Atomgewicht 8 (aus der durch die Analyse bekannten proc. Zusammensetzung der betreffenden Oxyde) annimmt, für Mg 20, für Zn 32,75, für Fe 28 und für Cu 31,75; oder wenn man auf Grund anderer Betrachtungen Ursache hat für den Sauerstoff das Atomgewicht 16 anzunehmen, für Mg 40, für Zn 65,5, für Fe 56, für Cu 64,5. Da das Eisen nun noch ein wohlcharakterisirtes höheres Oxyd, das Eisenoxyd, und das Kupfer ein niedereres, das Kupferoxydul bildet, so ergeben sich aus der proc. Zusammensetzung dieser Verbindungen für diese beiden die Formeln Fe_2O_3 resp. Cu_2O. — Ferner nöthigt die Isomorphie des Kupferglanzes, Cu_2S, mit dem Kupfersilberglanz zur Annahme eines Schwefelsilbers von der Formel Ag_2S, woraus sich, wenn für das Kupfer das Atomgewicht 63,5 gilt, für Silber das Atomgewicht 108 berechnet. Hiernach muss wiederum die Formel des Silberoxyds Ag_2O und nicht AgO geschrieben werden. — Die Zusammensetzung der Alaune (S. 134),

welche alle untereinander isomorph sind, liefert die Grundlage für die Feststellung der Atomgewichte des Aluminiums, Chroms, Mangans, Eisens, sowie der Alkalimetalle. Da nämlich in diesen Verbindungen die Metalle Al, Fe, Cr und Mn einander ohne Aenderung der Krystallgestalt vertreten können, so müssen auch die Oxyde der letzteren, aus denen die Alaune entstehen, gleiche Constitution haben, und wenn deshalb dem Eisenoxyd die Formel Fe_2O_3 zukommt, so folgen für die übrigen Oxyde die Formeln Al_2O_3, Cr_2O_3 und Mn_2O_3. Da ferner das Kalium des gewöhnlichen Alauns durch Natrium und Ammonium ohne Aenderung der Krystallgestalt ersetzt werden kann, so muss, wenn für das Kali die Formel K_2O angenommen wird, das Natron die Formel Na_2O und das Ammonium die Formel $(H_4N)_2O$ haben.

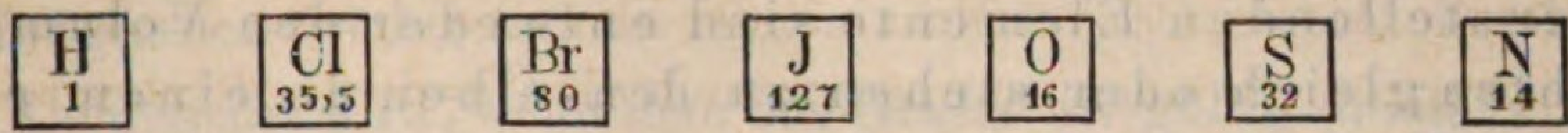
Wenn derartige Erwägungen dazu geführt haben, das Verhältniss einzelner Atomgewichte untereinander festzustellen, so genügen sie doch nicht zur Fixirung aller. Namentlich bleibt es unentschieden, welches Atomgewicht dem Sauerstoff zu geben ist, und da von diesem wiederum die Schreibweise vieler anderen Formeln abhängt, so müssen zur Erschöpfung des Gegenstandes noch andere Momente herbeigezogen werden.

§ 2. Volumgesetz.

(Nach GAY LUSSAC.) — Die merkwürdige Thatsache, dass die gasförmigen Elemente sich in einem sehr einfachen Verhältniss mit einander verbinden, hat die Chemiker zu der Annahme genöthigt, dass die Atome der Elemente im gasförmigen Zustande gleich gross sind (S. 89). Da nun bei der Bildung des Wassers aus seinen Bestandtheilen 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zusammentreten, so war es eine nothwendige Consequenz jener Annahme, die Formel des Wassers nicht *HO*, sondern H_2O zu schreiben; denn erstere würde ausdrücken, dass das Wasserstoffatom doppelt so gross wäre als das Sauerstoffatom. Nun folgt aus der proc. Zusammensetzung des Wassers, dass, wenn das eine Volum O 8 wiegt, die beiden Volumen H zusammen 1 wiegen müssen, wonach das Atomgewicht des Wasserstoffs, wenn 8 das des Sauerstoffs ist, gleich $^1/_2$ wäre. Nimmt man dagegen, was das Natürlichste ist, für H das Atomgewicht 1 an, so wird O = 16. Hierdurch also bestimmt sich die Atomgrösse des Sauerstoffs und mit ihr wieder die vieler anderen Elemente.

Das Volumgesetz, nach welchem die Atome der gasförmigen Elemente gleich gross sind, lässt sich aber nicht ausnahmslos auch auf alle diejenigen Elemente ausdehnen, welche an sich nicht gasförmig,

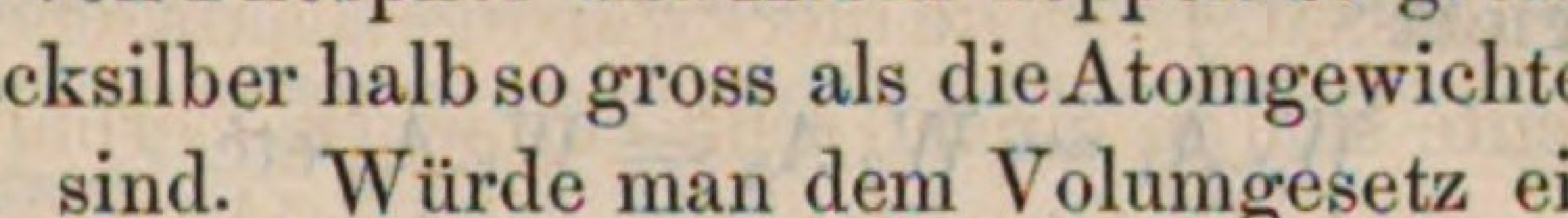
wohl aber durch Wärme in den gasförmigen Zustand überzuführen sind. Zwar ist es für folgende sieben Elemente auf experimentellem Wege festgestellt:



vier andere aber stehen ihm zur Zeit (bei den jetzt für sie angenommenen Atomgewichten) als Ausnahmen gegenüber: Phosphor, Arsen, Cadmium und Quecksilber. Die folgende Zusammenstellung ihrer auf experimentellem Wege bestimmten Dampfdichten ergiebt:

Namen der Elemente.	Dampfdichte auf Luft bezogen.	Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen.	Gegenwärtig angenommene Atomgew.
Phosphor	4,42	63,8	31
Arsen	10,60	153,0	75
Cadmium	3,04	56,9	112
Quecksilber	6,976	100,7	200

Bei ausnahmsloser Gültigkeit des Volumgesetzes müsste immer die Dampfdichte (d. h. das spec. Gewicht des Dampfes) eines Körpers, auf Wasserstoff bezogen, d. h. sein Volumgewicht, gleich dem Atomgewichte sein (vgl. S. 90). Nun zeigt aber diese Tabelle, dass die Dampfdichten von Phosphor und Arsen doppelt so gross, die von Cadmium und Quecksilber halb so gross als die Atomgewichte der betreffenden Elemente sind. Würde man dem Volumgesetz eine unbedingte Gültigkeit beimessen, so müsste man demnach das Atomgewicht für P = 63,8, für As = 153 (d. h. doppelt so gross als jetzt geschieht) und für Cd = 56,9 und Hg = 100,7 (d. h. halbsogross als bisher) annehmen. Dann aber würden, wie sich leicht ergiebt, die Formeln der Verbindungen dieser Elemente anders zu schreiben sein, beispielsweise: Phosphorwasserstoff H_6P, Phosphorsäureanhydrid PO_5 oder P_2O_{10}, Arsenige Säure AsO_3 oder As_2O_6, Cadmiumoxyd Cd_2O, Quecksilberoxyd Hg_2O, Quecksilberoxydul Hg_4O etc., was wegen anderer zahlreicher Analogien nicht thunlich ist. Daher zieht man es vor, das Volumgesetz lieber durch einige Ausnahmen einzuschränken, als jene Analogien aufzugeben. Den obigen 7 Symbolen reihen sich demnach noch folgende 4 an:



Die gegenwärtig geltenden Atomgewichte von Phosphor und Arsen sind also halb so gross, von Cadmium und Quecksilber doppelt so gross

als ihre Volumgewichte und das Volumgesetz muss folgendermaassen formulirt werden:

Die Atomgewichte der gasförmigen oder gasförmig darzustellenden Elemente sind entweder den Volumgewichten gleich oder stehen zu denselben in einem einfachen Verhältniss.

§ 3. Atomwärme.

(Nach DULONG und PETIT.) — Versteht man unter Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, die Gewichtseinheit (1 Kgrm. oder 1 Grm.) Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, so heisst die Zahl, welche angiebt, wieviel solcher Einheiten zur gleichen Erwärmung der Gewichtseinheit eines anderen Körpers nöthig sind, die specifische Wärme. Diese ist für die einzelnen Elemente sehr verschieden, aber es hat sich die überraschende Thatsache ergeben, dass sie bei den meisten festen Elementen im umgekehrten Verhältniss zu den Atomgewichten steht. Bezeichnet man mit W_1, W_2, W_3 . . . etc. die spec. Wärmen und mit A_1, A_2, A_3 . . . etc. die Atomgewichte verschiedener Elemente, so verhält sich:

$$W_1 : W_2 : W_3 = A_3 : A_2 : A_1,$$

woraus sich ergiebt

$$W_1.A_1 = W_2.A_2 = W_3.A_3 \text{ etc.}$$

Das Product aus der spec. Wärme in das Atomgewicht (die Atomwärme) müsste demnach für alle Elemente constant sein. Folgende Beispiele liefern Belege dafür.

Namen der Elemente.	Spec. Wärme.	Atomgewichte.	Atomwärme.
Schwefel	0,1630	32	5,214
Jod	0,0541	127	6,873
Phosphor	0,2020	31	6,262
Arsen	0,0814	75	6,095
Kalium	0,1655	39	6,454
Magnesium	0,2499	24	5,998
Eisen	0,1120	56	6,272
Kupfer	0,0930	64	5,952
Silber	0,0560	108	6,048
Cadmium	0,0542	112	6,070
Quecksilber	0,0324	200	6,494

Obwohl die Zahlen der letzten Rubrik nicht in absoluter Schärfe übereinstimmen, so müssen sie doch bei den grossen Abweichungen der Atomgewichte (zwischen 24 und 200) als Stütze für das obige Gesetz angesehen werden.

Umgekehrt wird, wenn man das Gesetz als gültig annimmt, dadurch die Möglichkeit geboten, die Atomgewichte mit Hülfe der specifischen Wärmen festzustellen. Man wird daher dem Schwefel nicht wie früher das Atomgewicht 16 geben dürfen, weil man sonst ein Product erhielte, welches nur halb so gross wäre als das für die übrigen Elemente gefundene. Aus demselben Grunde müssen Cadmium und Quecksilber die Zahlen 116 resp. 200 erhalten, nicht, wie sich aus dem Volumgesetz ergeben würde, 56 und 100. Ebenso dürfen die Atomgewichte von Phosphor und Arsen nicht, wie es den Dampfdichten entsprechend wäre, 62 und 150 sein, weil sonst für die Atomwärme die Zahlen 12,524 resp. 12,190 resultiren würden, welche von der mittleren Zahl, die etwa 6 beträgt, allzusehr abweicht. Einige Elemente allerdings, nämlich Kohlenstoff, Bor und Silicium scheinen oder schienen vielmehr bis vor nicht allzu langer Zeit dem Gesetz der Atomwärme gegenüber als Ausnahme dazustehen. Man hat nämlich für dieselben in gewöhnlichem Zustande die Zahlen:

Namen der Elemente.	Spec. Wärme.	Atomgewichte.	Atomwärme.
Kohlenstoff (Graphit) .	ca. 0,200	12,00	2,400
Bor, krystallisirt . . .	„ 0,250	11,00	2,750
Silicium	„ 0,176	28,00	4,928

welche allerdings von der Mittelzahl sehr bedeutend abweichen. Indess haben Untersuchungen neuesten Datums wenigstens für den Kohlenstoff ergeben, dass die spec. Wärme durch gewisse Umstände Aenderungen erleiden kann, so dass begründete Aussicht vorhanden ist, auch diese Ausnahme zum Verschwinden zu bringen. Demnach würde das Gesetz von Dulong und Petit über die Atomwärme als der sicherste Führer bei Feststellung der Atomgewichte der Elemente anzusehen sein. Es lautet:

Die Atomgewichte sind den specifischen Wärmen umgekehrt proportional.

§ 4. Moleculargrösse.

(Nach AVOGADRO, GERHARDT und Neueren.) — Das gleichartige Verhalten der einfachen und zusammengesetzten Gase gegen Druck- und Temperaturveränderungen hat zu einer Verallgemeinerung des Volumgesetzes geführt, welche durch den Satz Ausdruck findet:

Die Molecüle aller Gase und Dämpfe sind gleich gross und die Buchstabensymbole, die zu ihrer Bezeichnung dienen, repräsentiren zwei Volumen (vgl. S. 92).

Diesem Gesetz misst die neuere Chemie eine sehr grosse Bedeutung bei und benutzt es in erster Linie zur Festellung der Molecularformeln zusammengesetzter Körper und damit auch in zweifelhaften Fällen zur Feststellung der Atomgewichte von Elementen. Da nämlich ihm zufolge in gleichen Gasräumen unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen immer gleich viele Molecüle enthalten sind, so müssen die Moleculargewichte in dem Verhältniss der Dampfdichten stehen. Sind M und M_1 die Moleculargewichte und D und D_1 die Dampfdichten zweier Gase, so verhält sich

$$M : M_1 = D : D_1,$$

woraus

$$M = \frac{M_1}{D_1} . D$$

Geht man nun vom Wasserstoff als bekannt aus, so wird $M_1 = 2$ und $D_1 = 0,0693$, also

$$M = \frac{2}{0,0693} . D = 28,88. D,$$

d. h. man multiplicirt die Dampfdichte mit 28,88 und erhält das Moleculargewicht.

Es sei z. B. die Molecularformel des Sumpfgases zu bestimmen. Die Dichte desselben ist 0,556. Man hat also

$$M = 0,556 . 28,88 = 16.$$

Der Analyse zufolge enthält das Sumpfgas genau 75 p. c. Kohlenstoff und 25 p. c. Wasserstoff. Berechnet man hiernach, wieviel von beiden Elementen in dem Moleculargewicht 16 enthalten sind, so ergiebt sich 12 Kohlenstoff + 4 Wasserstoff = 16 Sumpfgas, was bei den angenommenen Atomgewichten für C und H durch die Formel CH_4 ausgedrückt wird. Man wird deshalb nicht Formeln wie C_2H_8, C_3H_{12} wählen dürfen, da diese zwar der procentischen Zusammensetzung, nicht aber dem Moleculargewicht entsprechen (C_2H_8 wäre bei den angenommenen Atomgewichten = 32, C_3H_{12} = 48 etc.). Ebenso lassen sich aus den spec. Gewichten von Stickoxyd, Salpetersäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure etc. die Molecularformeln leicht berechnen.

Inwiefern das Moleculargewicht zur Feststellung der Atomgewichte von Elementen dienen kann, zeigen folgende Beispiele:

Für Kohlenoxyd und Kohlensäure sind durch den Versuch die spec. Gewichte (Dampfdichten) 0,9698 resp. 1,524 gefunden worden, woraus man durch Multiplication mit 28,88 die Moleculargewichte 28,007 resp. 44,013 erhält. Ist nun das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16, so erhält man für Kohlenstoff aus dem Moleculargewicht des Kohlenoxyds 28—16 = 12 und aus dem der Kohlensäure 44 — (2 × 16) = 12, d. h. unter Annahme der jetzt gebräuchlichen Formeln CO und CO_2 muss das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12 sein. — Ferner ergiebt der Versuch für Eisenchlorid die Dampfdichte = 11,3. Mit Hülfe der Gleichung M = 28,88.D erhält man für das Moleculargewicht die Zahl 326. Dieser Zahl entspricht die Formel Fe_2Cl_6 (= 325) fast ganz genau. Demnach kommt dem Eisenchlorid bei Annahme des Atomgewichtes von Fe = 56 diese Formel und nicht die einfachere $FeCl_3$ zu. Allerdings könnte man $FeCl_6$ schreiben, in welchem Falle Fe = 112 sein würde. Dann aber müssten die übrigen Formeln der Eisenverbindungen geändert, z. B. das Eisenchlorür $FeCl_4$, das Eisenoxydul FeO_2 und das schwefelsaure Eisenoxydul S_2FeO_8 geschrieben werden, was wegen des Isomorphismus des Eisenvitriols mit dem Magnesium- und Zinkvitriol nicht angeht.

§ 5. Werthigkeit.

(Nach neueren Forschern, namentlich Wurtz, Odling, Kekulé und Anderen.) — Die Grundidee der Lehre von der Werthigkeit ist, dass die Elementaratome verschiedene atombindende Kraft haben und jedes Atom höchstens soviel Verwandtschaftseinheiten anderer binden kann, als es selbst besitzt (vgl. S. 119). Daraus folgt, dass zwischen einwerthigen Elementen nur eine Verbindung möglich ist. Umgekehrt muss von 2 Elementen, welche sich in mehr als einem Verhältniss verbinden, wenigstens eins mehrwerthig sein (so Cl und O). Dagegen ist es nicht nöthig, dass Elemente, die sich unter einander nur in einem Verhältniss, Atom für Atom, verbinden, einwerthig sind (so Mg und O, Zn und O etc.). Die Grösse der Werthigkeit eines Elementes bestimmt sich durch die Anzahl der einwerthigen Atome, die es höchstens zu binden vermag. Deshalb ist z. B. der Sauerstoff zweiwerthig, weil sein Atom höchstens 2 H oder 2 Cl, der Kohlenstoff vierwerthig, weil er höchstens 4 H, der Stickstoff fünfwerthig, weil er höchstens 4 H + 1 Cl binden kann etc.

Hieraus ergiebt sich von selbst, dass die Feststellung der Werthigkeitscoefficienten unmittelbar auf die Bestimmung der Grösse des Atomgewichtes influirt und umgekehrt. Giebt man z. B. dem Sauerstoff das Atomgewicht 8, und dem Wasserstoff 1, so ist O einwerthig, weil 8 Gew.-Thl. O, 1 Gew.-Th. H binden können; bei Annahme des Atomgewichts 16 dagegen und unter Beibehaltung des Atomgewichtes 1 für H wird O zweiwerthig. Giebt man, wie in der neueren Chemie geschieht, dem Kohlenstoff das Atomgewicht 12, so muss C vierwerthig

sein, da 12 Gew.-Thle. C sich mit 4 Gew.-Thln. H (Sumpfgas) verbinden können; unter der Annahme C = 6 würde der Kohlenstoff nur zweiwerthig sein, da 6 Gew.-Thle. C sich höchstens mit 2 Gew.-Thln. H verbinden können etc. Kurz, hat man Gründe, das Atomgewicht eines Elementes zu erhöhen, so muss sich dadurch auch die Werthigkeit desselben erhöhen, und umgekehrt, findet man, dass ein Atom immer mit einer gewissen grösseren Werthigkeit Verbindungen eingeht, als seinem einfachen Atomgewichte entspricht, so wird man berechtigt sein, das letztere entsprechend zu erhöhen. Der letztere Gesichtspunkt ist in der That die Veranlassung gewesen, die Atomgewichte sehr vieler Elemente und zuerst das des Kohlenstoffs im Vergleich mit den früher geltenden Werthen zu verdoppeln. Denn nachdem allmälig das Gesetz von der gleichen Moleculargrösse chemischer Verbindungen zur Anerkennung gelangte und man in Folge einer Revision älterer Formeln auf Grund dieses Gesetzes fand, dass in allen gut untersuchten organischen Verbindungen die Kohlenstoffatome (C = 6) niemals in unpaarer, sondern nur in paarer Zahl vorkamen, war die Schlussfolgerung, dass C nicht 6, sondern 12 sei, durchaus naturgemäss.

In ähnlicher Weise ist auch für andere Elemente der Vertretungswerth oder die Valenz ihrer Atome maassgebend für die Bestimmung ihrer Atomgewichte gewesen. Für die Metalle war es namentlich ihr Verhalten zu den Säuren. Mit dem Atomgewicht O = 16 und S = 32 (letzteres gefolgert aus der Dampfdichte des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure), muss die Formel des Schwefelsäurehydrates H_2SO_4 sein. Da nun gewisse Metalle (z. B. K und Na) in ihren sauren Sulphaten ($SHKO_4$) nur 1 H und in den neutralen (SK_2O_4) 2 H, andere dagegen (z. B. Barium, Calcium, Magnesium, Eisen etc.) niemals 1 H, sondern immer nur 2 H substituiren (Salze von der Formel $SHBaO_4$ giebt es nicht), so lag es nahe, die letzteren als zweiwerthig, dagegen die ersteren als einwerthig anzunehmen und in Folge dessen nur die Atomgewichte jener, nicht aber dieser zu verdoppeln.

Ergebniss: Die Atomgewichte der Elemente sind zwar aus der quantitativen Zusammensetzung ihrer Verbindungen hergeleitet, doch lassen sie sich aus derselben allein nicht mit Sicherheit bestimmen. Mancherlei Rücksichten greifen hier ineinander und machen sich mit verschiedenem Gewichte geltend. Isomorphismus, Dampfdichte, spec. Wärme und Vertretungswerth streiten gegenseitig um den Vorrang. Selten ist es ein einziges dieser Momente, welches in entscheidender

Weise zu einer bestimmten Annahme zwänge, und es bleibt schliesslich dem wohl erwogenen Ermessen überlassen, auf welches derselben man im Zweifelfalle ein grösseres Gewicht legen zu müssen glaubt. Das Resultat ist schliesslich ein Compromiss und so erklärt es sich, dass schon diese erste theoretische Grundlage in der Chemie schwankend ist, selten eine ganz allgemeine Annahme findet und oft im Laufe weniger Jahre Aenderungen erlitten hat.

ZWEITES CAPITEL.

Chemische Theorien.

Einleitung.

Die empirischen Formeln (vgl. S. 185) sind nur ein Ausdruck für die quantitative Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, also — da den Buchstabensymbolen nach Feststellung der Atomgewichte eine bestimmte Geltung zukommt — nichts Anderes als ein durch die Erfahrung gewonnener Zahlenwerth. Sie geben keinen Aufschluss über die chemischen Vorgänge selbst, noch über die innere Natur der chemischen Verbindungen. Zahlreiche Theorien haben, seitdem sich die Chemie zu einer Wissenschaft entwickelt (Stahl im Anfang des vorigen Jahrhunderts) diese Frage zu lösen versucht. Eine hat die andere verdrängt; oft fanden gleichzeitig mehrere nebeneinander ihre Vertreter und bis in die neueste Zeit hinein haben sich die theoretischen Ansichten in einer ununterbrochenen Bewegung befunden. Die Geschichte dieser Theorien gehört der organischen Chemie an, auf deren Gebiete sie namentlich aufgestellt und ausgefochten worden sind.

Vor der gegenwärtigen wissenschaftlichen Entwicklungsperiode, in welcher die Ansichten zu einer gewissen Abklärung und Ausgleichung gelangt sind, war es namentlich die von Berzelius begründete und zu einer hohen Bedeutung gebrachte elektrochemische Theorie, welche die Chemie über ein Menschenalter hindurch beherrschte. Ihre Grundzüge sind früher (vgl. S. 165) kurz entwickelt. Sie hatte den unleugbaren Vorzug, nicht nur ein klares, leicht verständliches Bild der damals bekannten chemischen Erscheinungen zu geben, sondern dieselben durch Zurückführung auf eine andere bekannte Naturkraft (Elektricität) bis zu einem gewissen Grade zu erklären. Allein zahlreiche, sehr gewichtige und ihr widersprechende Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Chemie brachten sie zum Falle, und

aus dem zum Theil mit grosser Heftigkeit geführten Kampf, welcher ihr folgte, hat sich im Laufe der letzten 30 Jahre endlich eine Theorie entwickelt, welche zwar ganz und gar nicht beansprucht, Aufschlüsse über das Wesen der uns gänzlich unbekannten chemischen Kräfte zu geben, also die Ursachen des Chemismus aufzuklären, aber dennoch ausserordentlich gut geeignet ist, den Ueberblick über die chemischen Erscheinungen zu erleichtern, die chemischen Verbindungen in übersichtliche Gruppen zu bringen und neue Thatsachen den bekannten mit Leichtigkeit anzuordnen.

Die Grundzüge dieser Theorie sollen in dem Folgenden entwickelt werden.

§ 1. Structur der chemischen Verbindungen.

Die Grundlage der Structurchemie ist die Werthigkeit der Elemente. Ihre Hauptgrundsätze sind folgende:

1. **Sättigung:** Aus den auf S. 119—122 und 305 entwickelten Principien der Werthigkeitslehre folgt, dass man *gesättigte* und *ungesättigte Verbindungen* unterscheiden muss. Bei jenen haben sich alle Verwandtschaftseinheiten der Elementaratome gegenseitig gebunden (ausgeglichen), bei diesen bleiben einzelne frei.

Man kann sich, um die Sättigung symbolisch auszudrücken, der auf S. 121 gegebenen bildlichen Darstellungsweise bedienen. Doch bezeichnet man in einfacherer Weise die Ausgleichung der Verwandtschaftseinheiten durch Striche, z. B.

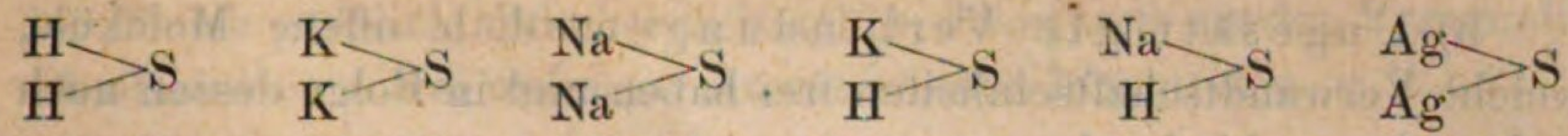
$$K-Cl, \quad H-Cl, \quad Ca=O, \quad Ca<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \text{ etc.}$$

Jeder einzelne Strich deutet an, dass von den Atomen, die er verbindet, je eine Verwandtschaftseinheit gesättigt ist.

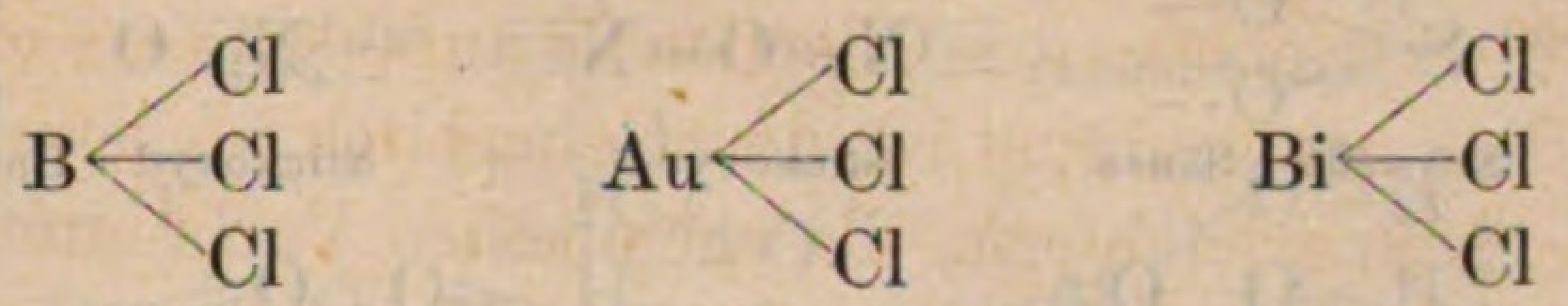
Hiernach erhält man folgende Structurformeln:

a) Gesättigte Verbindungen, d. h. geschlossene Moleküle, welche keine Verwandtschaftseinheit mehr frei haben, sich also ohne Weiteres mit anderen Atomen nicht mehr verbinden können.

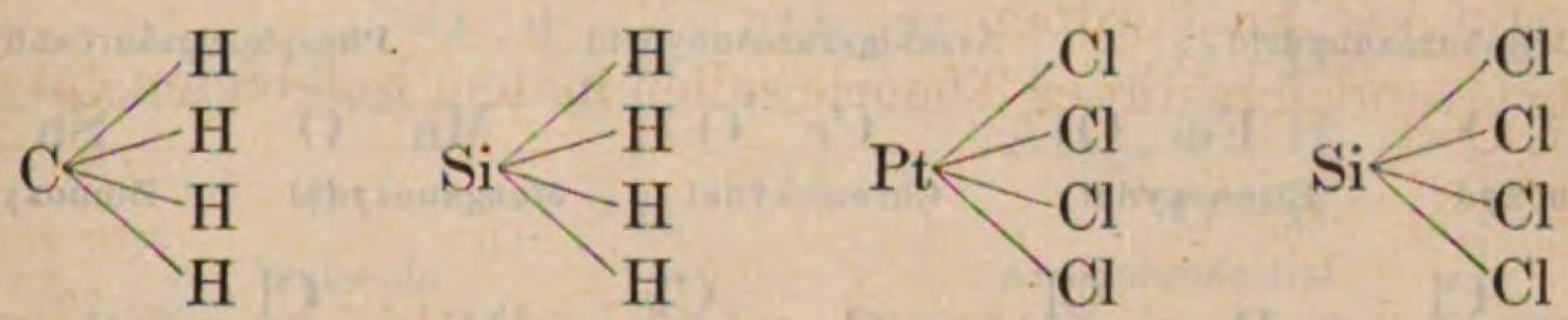
$H-Cl$ Chlorwasserst.	$H-Br$ Bromwasserstoff	$Na-Cl$ Chlornatrium	$K-J$ Jodkalium	$H-Fl$ Fluorwasserstoff	$Ag-Br$ Bromsilber
$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>O$ Wasser	$\begin{matrix}K\\K\end{matrix}>O$ Kali	$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}>O$ Unterchlorige Säure	$Mg<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ Chlormagnesium	$Ca<\begin{matrix}J\\J\end{matrix}$ Jodcalcium	$Cu<\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$ Kupferbromid
$Mg=O$ Magnesia	$Ba=O$ Baryt	$Pb=O$ Bleioxyd	$Cu=O$ Kupferoxyd	$Ca=S$ Schwefelcalcium	$Hg=S$ Quecksilbersulphid.



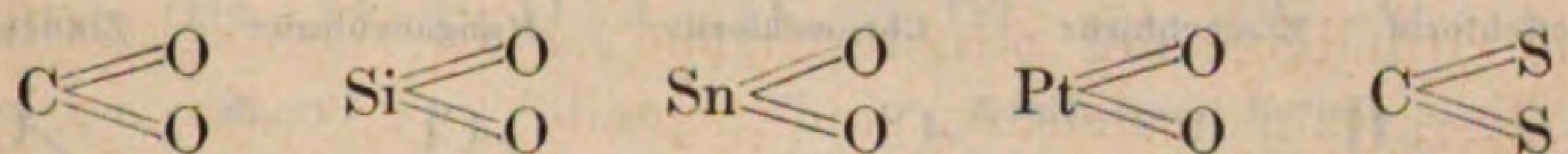
Schwefelwasserstoff · Schwefelkalium · Schwefelnatrium · Kaliumsulphhydrat · Natriumsulphhydrat · Schwefelsilber.



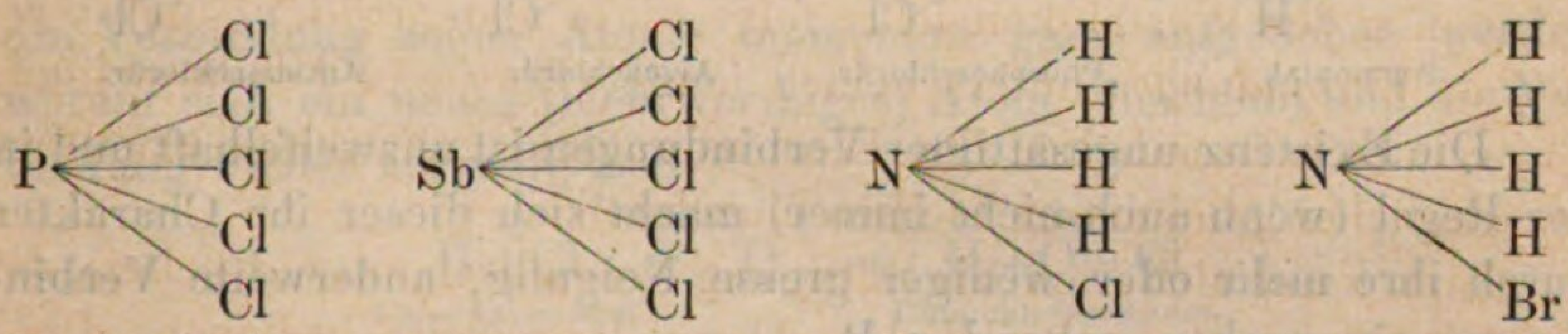
Borchlorid · Goldchlorid · Wismuthchlorid.



Sumpfgas · Siliciumwasserstoff · Platinchlorid · Siliciumchlorid.



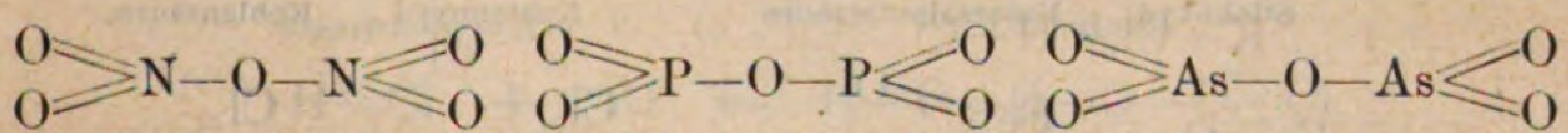
Kohlensäure · Kieselsäure · Zinnoxyd · Platinoxyd · Schwefelkohlenstoff.



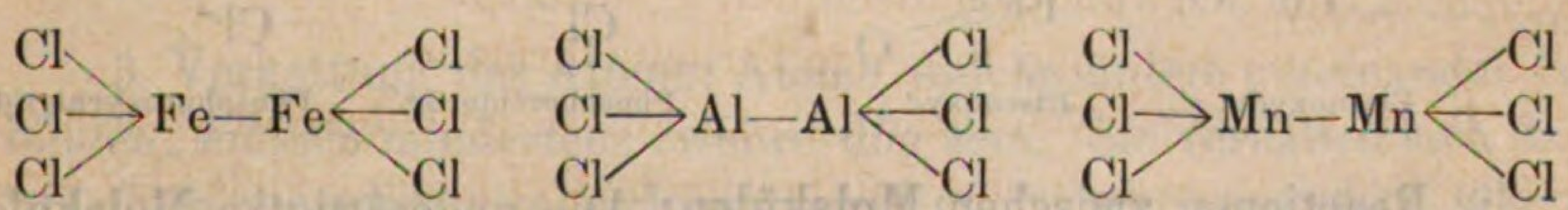
Phosphorchlorid · Antimonchlorid · Chlorammonium · Bromammonium.



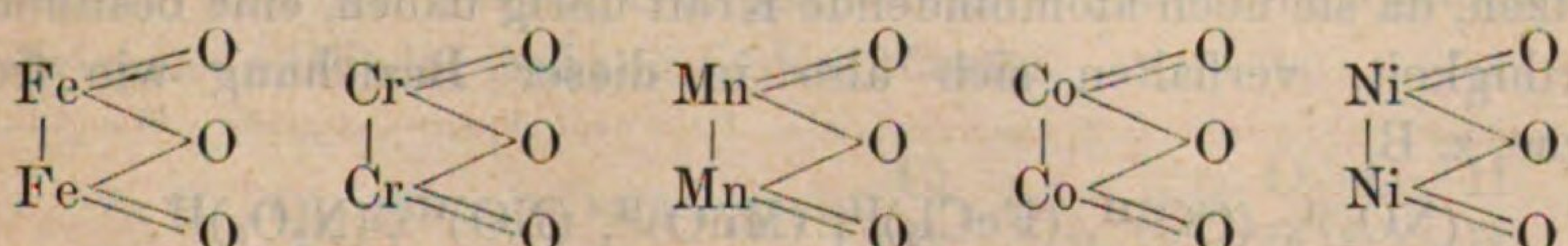
Borsäure · Goldoxyd.



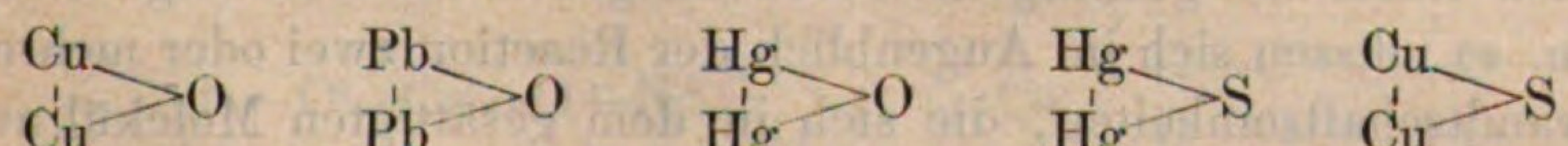
Salpetersäureanhydrid · Phosphorsäureanhydrid · Arsensäureanhydrid.



Eisenchlorid · Aluminiumchlorid · Manganchlorid.

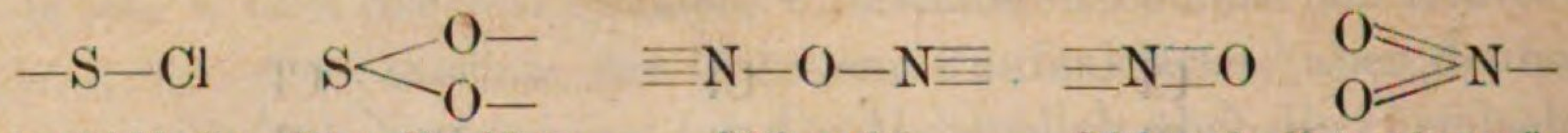


Eisenoxyd · Chromoxyd · Manganoxyd · Cobaltoxyd · Nickeloxyd.

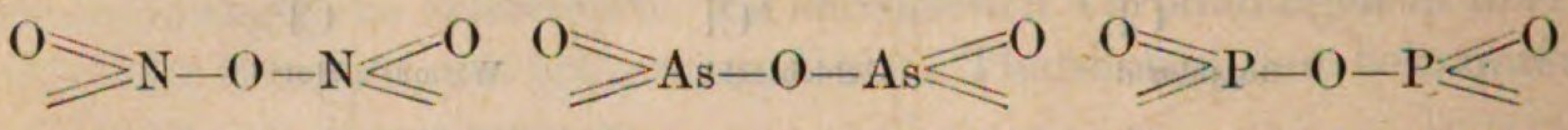


Kupferoxydul · Bleisuboxyd · Quecksilberoxydul · Quecksilbersulphür · Kupfersulphür.

b) Ungesättigte Verbindungen, d. h. offene Moleküle, welche Verwandtschaftseinheiten frei haben und in Folge dessen noch andere Atome binden können:



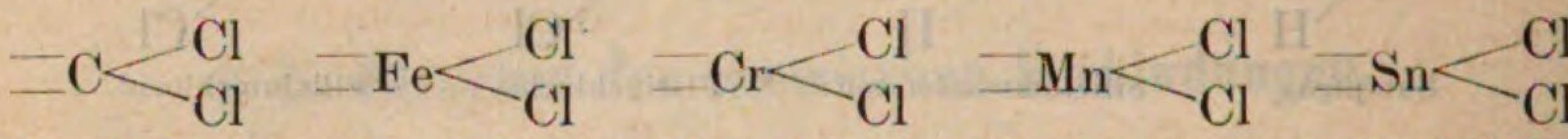
Schwefelchlorür — Schweflige Säure — Stickoxydul — Stickoxyd — Untersalpetersäure.



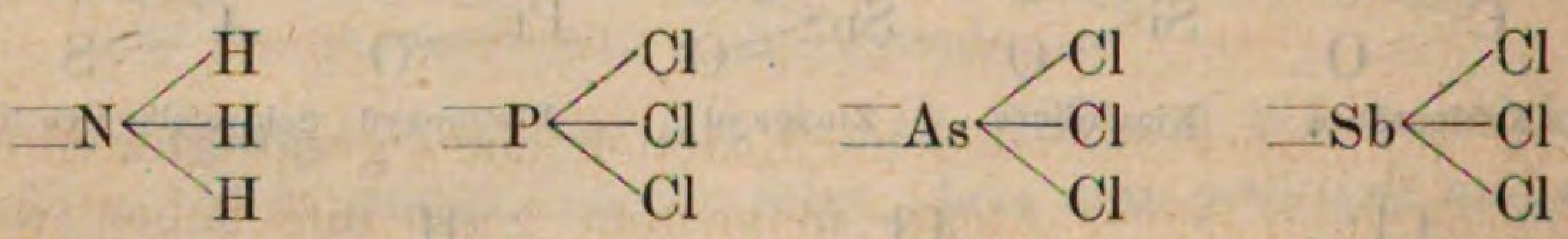
Salpetrigsäureanhydrid — Arsenigsäureanhydrid — Phosphorigsäureanhydrid.



Kohlenoxyd — Eisenoxydul — Chromoxydul — Manganoxydul — Zinnoxydul.

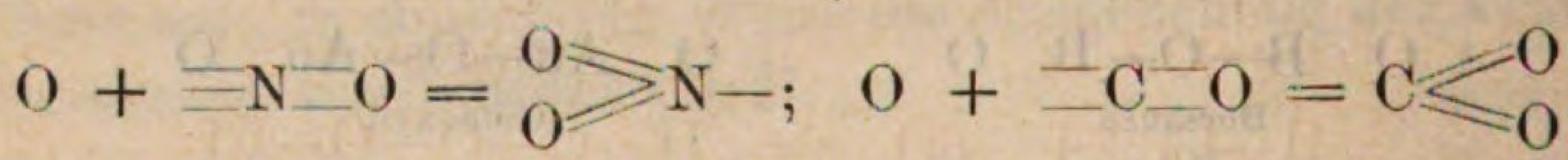


Kohlenstoffchlorid — Eisenchlorür — Chromchlorür — Manganchlorür — Zinnchlorür.

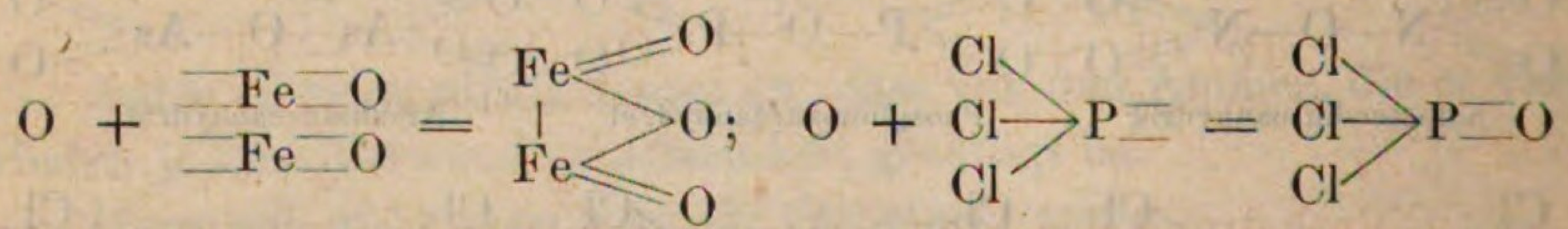


Ammoniak — Phosphorchlorür — Arsenchlorür — Antimonchlorür.

Die Existenz ungesättigter Verbindungen ist unzweifelhaft und in der Regel (wenn auch nicht immer) macht sich dieser ihr Charakter durch ihre mehr oder weniger grosse Neigung, anderweite Verbindungen einzugehen, geltend, z. B.



Stickoxyd — Untersalpetersäure — Kohlenoxyd — Kohlensäure.



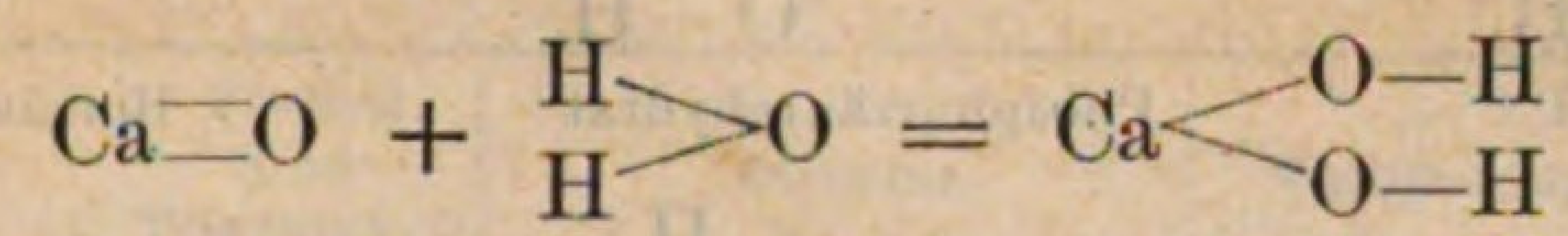
Eisenoxydul — Eisenoxyd — Phosphorchlorür — Phosphoroxychlorid.

2. **Reactionen zwischen Molekülen:** Die ungesättigten Moleküle besitzen, da sie noch atombindende Kraft übrig haben, eine bestimmte Werthigkeit, verhalten sich also in dieser Beziehung wie freie Atome, z. B.

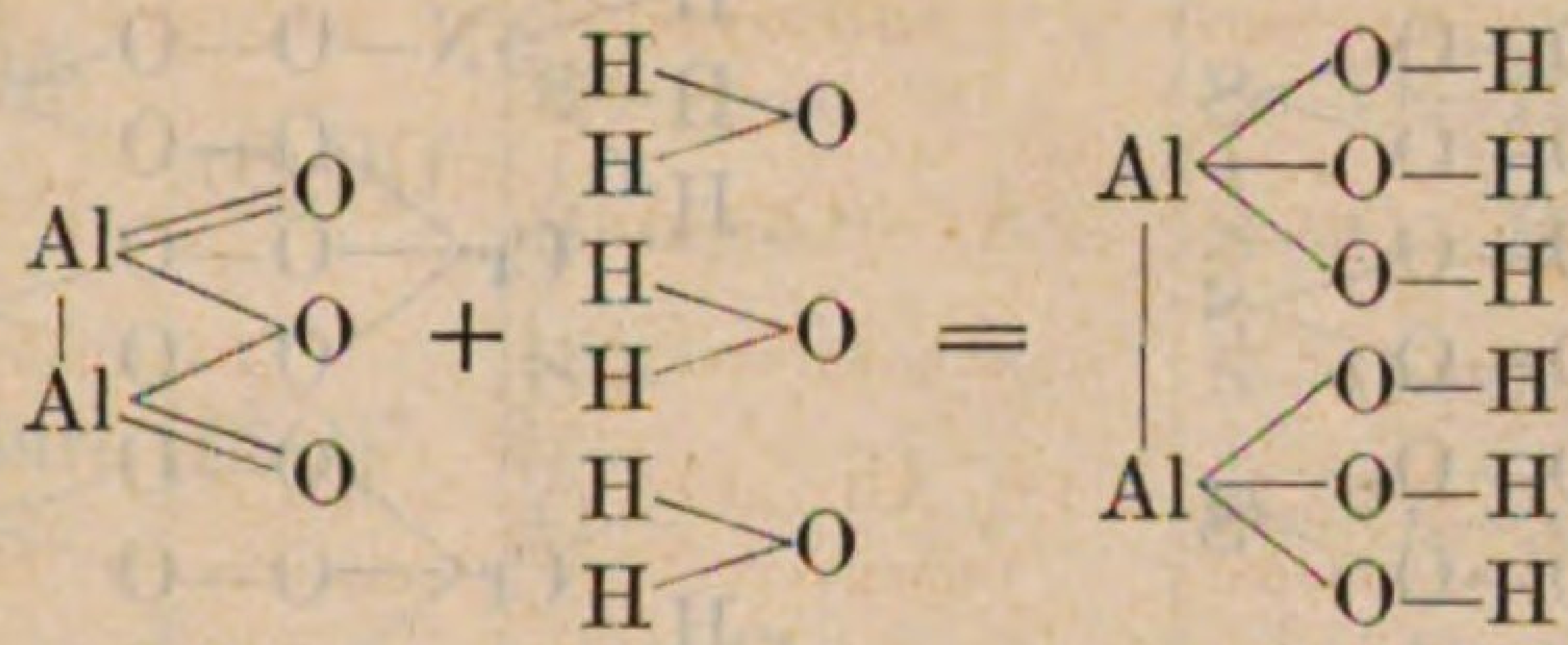
$$(NO_2)^{I},\ (CO)^{II},\ (FeCl_2)^{II},\ (MnO)^{II},\ (NO)^{III},\ (N_2O_3)^{IV}.$$

Da auch die gesättigten Verbindungen Reactionsfähigkeit besitzen, so müssen sich im Augenblick der Reaction zwei oder mehrere Verwandtschaftseinheiten, die sich in dem gesättigten Molekül ausgeglichen hatten, wieder lösen, ohne dass deshalb der Zusammenhang

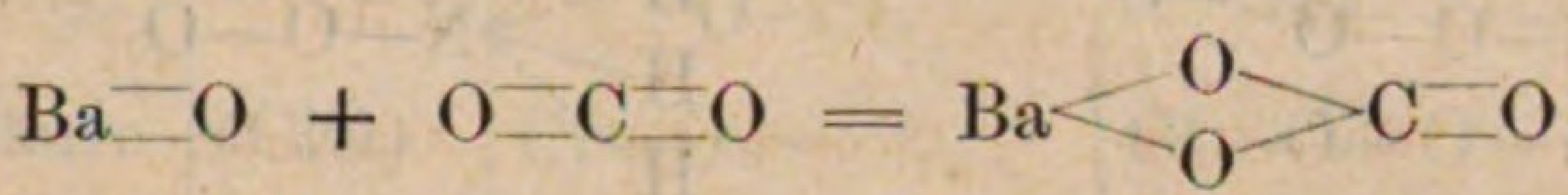
der Atome gänzlich aufzuhören braucht; hierdurch werden Verwandtschaftseinheiten frei und neue Atome können hinzutreten, z. B.



Kalk — Calciumhydrat.



Thonerde — Aluminiumhydrat.



Baryt — Kohlensaures Barium.

Es kann aber auch bei der Reaction eines gesättigten Moleküls die Verbindung seiner Atome momentan ganz aufgehoben werden, worauf sich ein neues (mehrwerthiges) Atom einschiebt und die Verbindung wieder herstellt, z. B.

H—Cl + O = H—O—Cl

Chlorwasserstoff — Unterchlorige Säure.

H—Cl + 2O = H—O—O—Cl

Chlorwasserstoff — Chlorige Säure.

H—Cl + 3O = H—O—O—O—Cl

Chlorwasserstoff — Chlorsäure.

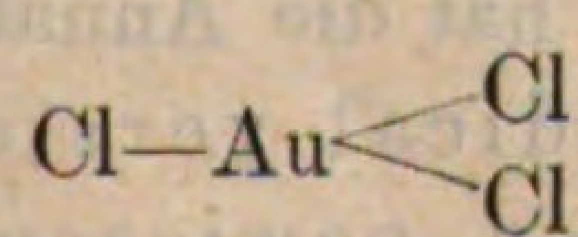
H—Cl + 4O = H—O—O—O—O—Cl

Chlorwasserstoff — Ueberchlorsäure.

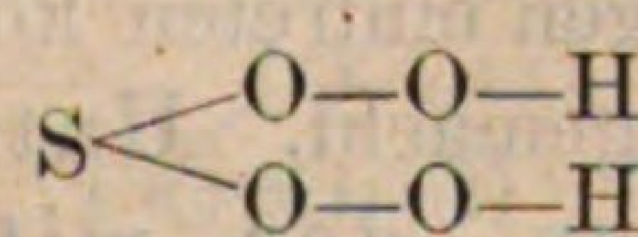
3. **Verkettung der Atome:** Atome, welche andere miteinander verbinden, müssen mindestens zweiwerthig sein. Sie verhalten sich dann wie ein Kettenglied, an welchem zwei oder mehrere andere Glieder hängen. Von der Werthigkeit des verbindenden Atomes hängt es ab, wieviel neue Glieder Anhang finden können.

H—O—H

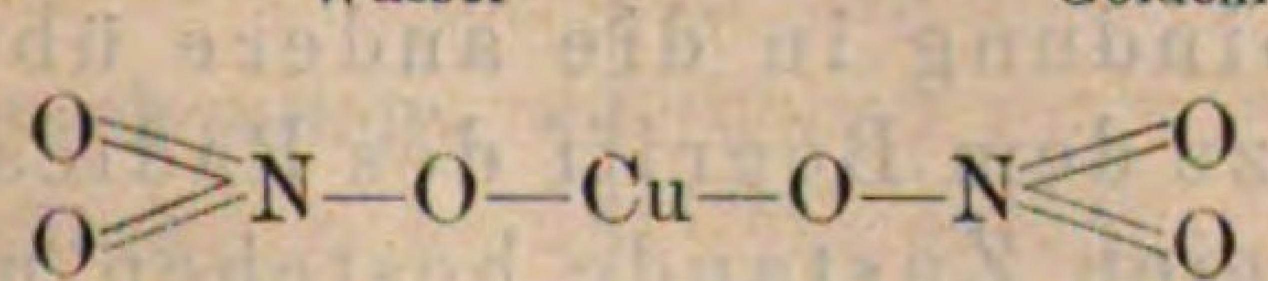
Wasser



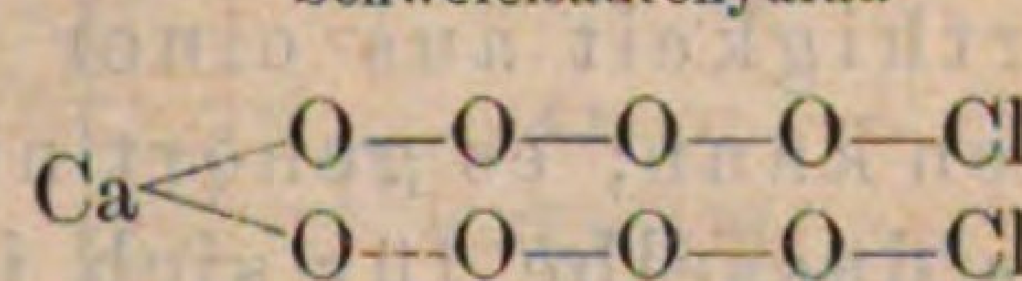
Goldchlorid



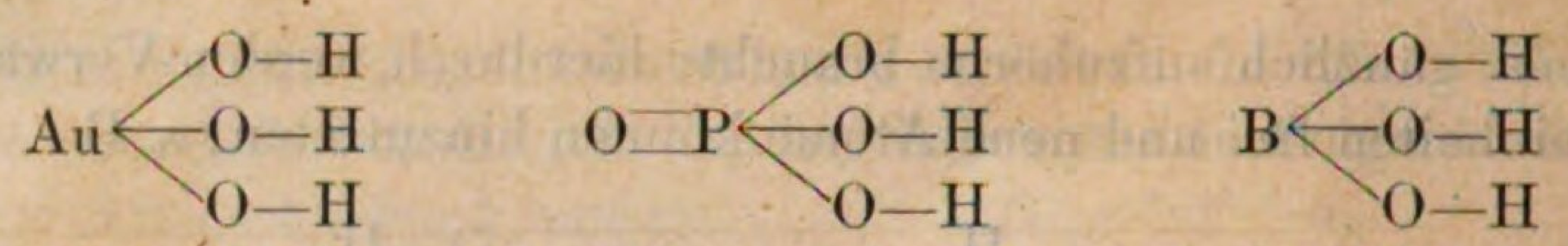
Schwefelsäurehydrat.



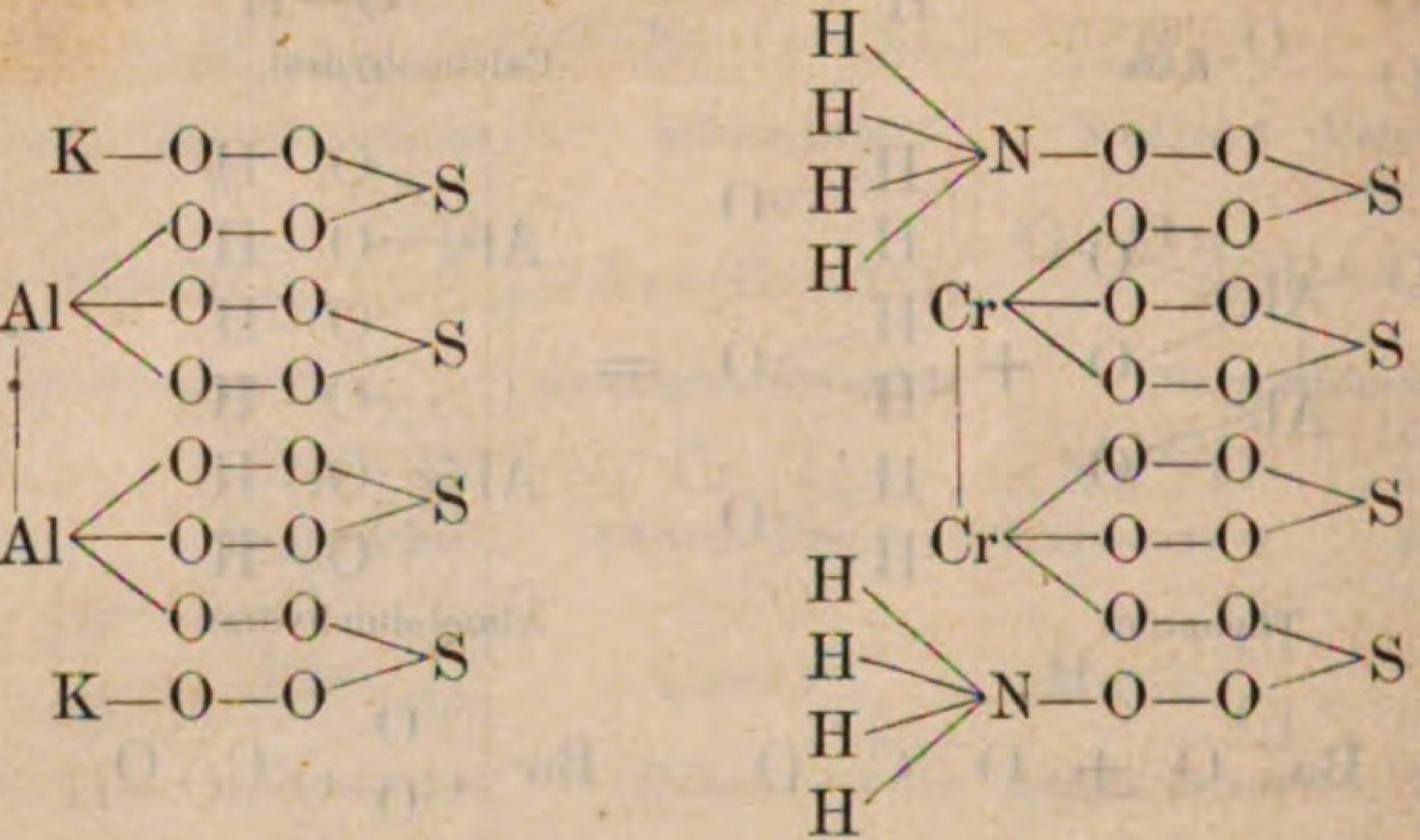
Salpetersaures Kupfer



Chlorsaures Calcium.



Goldhydroxyd — Phosphorsäurehydrat — Borsäurehydrat.



Kalium-Aluminiumalaun. — Ammonium-Chromalaun.

4. **Doppelatome:** Auch gleichartige Atome können sich miteinander verbinden und zwar mit je einer oder mehreren Verwandtschaften, z. B.

$$\equiv C-C\equiv \qquad =C=C= \qquad -C\equiv C-$$

$$\equiv Al-Al\equiv \qquad \equiv Fe-Fe\equiv \qquad \equiv Mn-Mn\equiv \qquad \equiv Cr-Cr\equiv$$

$$-Cu-Cu- \qquad -Hg-Hg- \qquad -Pb-Pb-$$

Hierdurch entstehen Complexe gleicher Elementaratome, deren Werthigkeit gleich dem Reste ihrer noch freien Affinitäten ist:

$$C_2^{VI} \text{ oder } C_2^{IV} \text{ oder } C_2^{II};\ Al_2^{VI},\ Fe_2^{VI},\ Mn_2^{VI},\ Cr_2^{VI},\ Cu_2^{II},$$
$$Hg_2^{II},\ Pb_2^{II},$$

welche man Doppelatome nennt und auch wohl durch gestrichene Symbole bezeichnet:

~~C~~, ~~Al~~, ~~Fe~~, ~~Mn~~, ~~Cr~~, ~~Cu~~, ~~Hg~~, ~~Pb~~, etc.

5. **Radicale:** Die Thatsache, dass chemische Verbindungen bei sehr vielen Reactionen nicht ganz zerfallen, sondern dass gewisse Atomenreste noch einen Zusammenhang behalten und in andere Verbindungen eintreten können, hat die Annahme sogenannter Radicale nöthig gemacht. Unter Radical versteht man jeden Atomcomplex, der mit einer gewissen ihm zukommenden Werthigkeit aus einer Verbindung in die andere übergehen kann; es gehört nicht zu dem Begriff des Radicals, dass dasselbe für sich im freien Zustande bestehen und isolirt werden kann.

Die wichtigsten (sauerstoff- und schwefelhaltigen) Radicale der anorganischen Chemie sind:

Radical der	Formel und Werthigkeit	Structur	Verbindung, der es entstammt
unterschweflig. Säure	$(S_2O_2)''$	S—O— \| S—O—	S—O—H \| S—O—H
schweflig. Säure	$(SO)''$	S— \| O—	S—O—Na \| O—O—Na
Schwefelsäure	$(SO_2)''$	S<O—, O—	S<O—O—H, O—O—H
chlorigen Säure	$(ClO)'$	Cl—O—	Cl—O—O—H
Chlorsäure	$(ClO_2)'$	Cl—O—O—	Cl—O—O—O—H
Ueberchlorsäure	$(ClO_3)'$	Cl—O—O—O—	Cl—O—O—O—O—H
Bromsäure	$(BrO_2)'$	Br—O—O—	Br—O—O—O—H
Jodsäure	$(JO_2)'$	J—O—O—	J—O—O—O—H
Ueberjodsäure	$(JO_3)'$	J—O—O—O—	J—O—O—O—O—H
Salpetersäure	$(NO_2)'$	O, O>N—	O, O>N—O—H
unterphosphor. Säure	$(PO)'''$	O=P<	O=P<H, H, O—H
phosphor. Säure			O=P<H, O—H, O—H
Phosphorsäure			O=P<O—H, O—H, O—H
Pyrophosphorsäure			O=P<O—H, O—H, O O=P<O, O—H, O—H
Metaphosphorsäure			O=P<O, O—H

Radical der (des)	Formel und Werthigkeit	Structur	Verbindung, der es entstammt
Arsensäure	$(AsO)'''$	O=As<(—)(—)(—)	O=As<(O—H)(O—H)(O—H)
Antimonsäure	$(SbO)'''$	O=Sb<(—)(—)(—)	O=Sb<(=O)(O—H)
Kohlensäure	$(CO)''$	O=C=	O=C<(O—Na)(O—Na)
Sulphocarbon-säure	$(CS)''$	S=C=	S=C<(S—H)(S—H)
Oxalsäure	$(C_2O_2)''$	O=C— \| O=C—	O=C—O—H \| O=C—O—H
Cyansäure	$(CN)'$	C≡N—	C≡N—O—H
Chromsäure	$(CrO_2)''$	Cr<(O—)(O—)	Cr<(O—O—K)(O—O—K)
Mangansäure	$(MnO_2)''$	Mn<(O—)(O—)	Mn<(O—O—K)(O—O—K)
Ammonium	$(H_4N)'$	(H)(H)(H)(H)>N—	(H)(H)(H)(H)>N—Cl
Wasser	$(HO)'$	H—O—	H—O—H
Hydrosulphid	$(HS)'$	H—S—	H—S—H

§ 2. Moleculartypen.

Eine sehr wesentliche Aufgabe der chemischen Theorie besteht nun noch darin, die grosse Zahl der chemischen Verbindungen in übersichtlicher Weise zu classificiren, d. h. dieselben in ein System zu bringen, in welchem eine jede einen bestimmten, ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten entsprechenden Platz findet. Die verschiedenen chemischen Theorien haben diese Aufgabe in sehr verschiedener Weise zu lösen versucht. Dass hierbei die äusseren Kennzeichen bei der Classification chemischer Verbindungen so wenig

maassgebend sein können wie bei der Classification der Elemente (S. 261), versteht sich wohl von selbst, da wir über die Abhängigkeit derselben von der chemischen Zusammensetzung, welche doch immerhin als das wesentliche Unterscheidungskennzeichen betrachtet werden muss, völlig im Unklaren sind. Man wird sich vielmehr auf die im chemischen Sinne charakteristischen Merkmale: Zusammensetzung und Reaction, beschränken müssen, d. h. man muss Gruppen bilden, deren Glieder sowohl in Bezug auf ihre Molecularconstitution wie auch auf ihr chemisches Verhalten möglichst grosse Analogien zeigen.

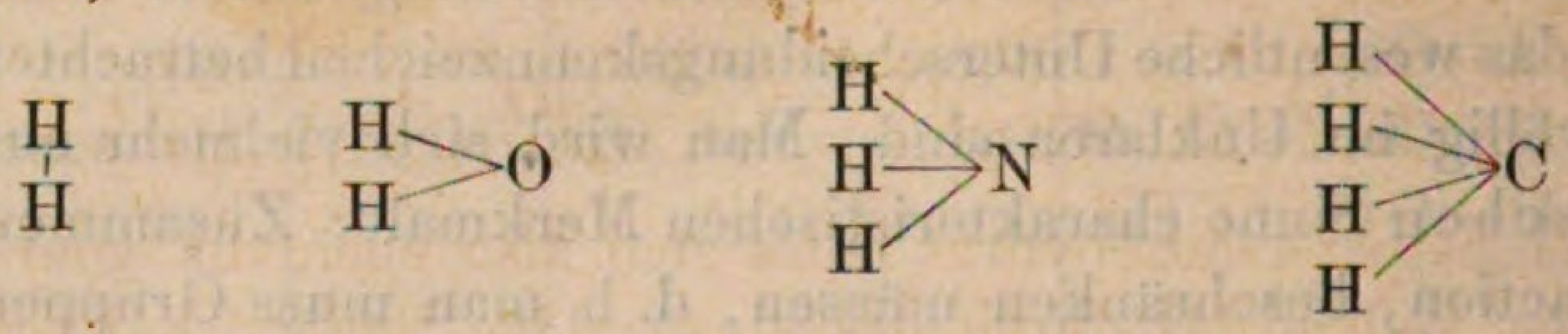
In diesem Sinne hat man *Typen* (Urbilder oder Modelle) aufgestellt, die als die einfachsten und natürlichsten Repräsentanten eines gewissen Complexes von Eigenschaften gelten, welche sich in den einzelnen Gliedern der zu diesen Typen gehörenden Gruppen mehr oder weniger wieder finden. Der Begriff des Typus gehört keineswegs der neueren Chemie an; schon ältere Theorien haben ihn aufgestellt. Allein er hat im Laufe der Zeit mannigfache Aenderungen erlitten. Die moderne Chemie sucht mit ihm die oben entwickelten leitenden Ideen der Chemie: Volumgesetz, Valenz, besonders aber die Moleculargrösse, zur Geltung zu bringen. In diesem Sinne nennt man die Typen der modernen Chemie *Moleculartypen* und unterscheidet vier Classen:

	I. Wasserstofftypus	II. Wassertypus	III. Ammoniaktypus	IV. Sumpfgastypus
	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$
oder	H_2	H_2O	H_3N	H_4C

Der erste Typus repräsentirt 1 Molekül Wasserstoff, entsprechend der in der modernen Chemie aus dem Moleculargesetz gefolgerten Annahme, dass die Elemente im freien Zustande nicht aus einzelnen Atomen, sondern aus Molekülen bestehen, deren jedes 2 Atome enthält. Die anderen drei Typen repräsentiren wirkliche chemische Verbindungen. Jeder Typus entspricht 2 Vol. Dampf, genügt also dem Moleculargesetz. Sie unterscheiden sich aber von einander durch ihre Condensationsverhältnisse. Ferner sind in dem Typus I zwei einwerthige Elemente, in II ein zweiwerthiges mit zwei einwerthigen, in III ein dreiwerthiges mit drei einwerthigen und in IV ein vierwerthiges mit vier einwerthigen Elementen verbunden.*

* Da man auch Verbindungen kennt, in denen fünf- und sechswerthige Elemente mit fünf resp. sechs einwerthigen verbunden sind, z. B. PCl_5 und WCl_6, so liessen sich

Die typischen Formeln lassen sich ohne Weiteres in Structurformeln umschreiben, wenn man statt der Klammer die Affinitätsstriche setzt, also:



§ 3. Ableitung einer chemischen Verbindung aus dem Typus.

a. Einfache Typen.

Wasserstoff und Chlor wirken nach der Moleculargleichung aufeinander:

$$HH + ClCl = HCl + HCl,$$

d. h. im Wasserstofftypus tritt für 1 Atom H 1 Atom Cl ein, und das dadurch freiwerdende H verbindet sich mit dem anderen Atom Cl. Da ClCl, wie ein Blick lehrt, ebenfalls dem Wasserstofftypus angehört und die neu entstandene Verbindung HCl sich demselben Typus unterordnet, so bleibt durch diese Wechselzersetzung die Structur des Typus erhalten. Die neue Verbindung leitet sich also aus dem Typus ab, indem an Stelle des einen Atoms ein anderes gleichwerthiges tritt. In derselben Weise würden sich die anderen Hydrosäuren HBr, HJ, HFl, aus dem Wasserstofftypus ableiten lassen.

Wirkt auf die abgeleitete Verbindung HCl ein Metall, z. B. Kalium, ein, so geschieht dies nach der Moleculargleichung:

$$2HCl + KK = 2KCl + HH.$$

Die neu entstandene Verbindung KCl gehört daher immer noch dem Wasserstofftypus an: sie ist aus letzterem entstanden, indem das eine H durch Cl, das andere H durch K ersetzt ist. Ebenso würden sich Verbindungen wie NaCl, HgCl etc. von dem Wasserstofftypus herleiten.

Aehnliches gilt für den Typus Wasser: Durch Substitution der in demselben enthaltenen Wasserstoffatome durch andere einwerthige Elemente deriviren daraus die mannigfaltigsten Verbindungen, z. B.

$$2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

consequenter Weise noch zwei andere Typen aufstellen, doch kommen diese, da ihnen nur sehr wenige und unwichtige Verbindungen entsprechen, nicht in Betracht.

Analog entstehen Verbindungen wie NaHO, AgHO etc. Wirkt ferner auf Wasser Salpetersäureanhydrid ein, so geschieht dies nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Das Salpetersäurehydrat leitet sich also ebenfalls vom Wassertypus her, indem 1H durch das einwerthige Radical NO_2 ersetzt ist. Oder bei der Einwirkung von Salpetersäurehydrat auf Kaliumhydrat:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

In ähnlicher Weise lassen sich chemische Verbindungen auch aus den beiden anderen Typen ableiten, indem an Stelle eines jeden H ein anderes einwerthiges Element oder ein einwerthiges Radical tritt. Alle auf solche Weise entstandenen Verbindungen betrachtet man als dem betreffenden Typus angehörig. Allein die Theorie geht noch einen Schritt weiter, indem sie auch Verbindungen, die nicht durch directe Reactionen aus der typischen Verbindung entstehen können, aber doch die gleiche Molecularstructur besitzen, zu dem betreffenden Typus rechnet, z. B. H_2S zum Wassertypus, H_3P und Cl_3P zum Ammoniaktypus, H_4Si zum Sumpfgastypus etc.

Ergebniss: In den von der modernen Chemie angenommenen Moleculartypen kann jedes Atom H durch ein einwerthiges Element oder Radical und das mit H verbundene zweite Element durch ein gleichwerthiges anderes Element oder Radical vertreten werden.

b. Condensirte Typen.

Wenn ein mehrwerthiges Element oder Radical in die Lage gebracht wird, an Stelle von Wasserstoff in einen Typus einzutreten, so muss es offenbar mehr als 1 Atom H daraus verdrängen. Wirkt z. B. auf die dem Wasserstofftypus angehörige Salzsäure Calcium ein, so kann die Reaction sich gar nicht anders vollziehen, als dass das eine Calciumatom aus dem Calciummolekül heraustritt und sich an die Stelle von 2H setzt. Da aber in einem Molekül Salzsäure nur 1 Atom H enthalten ist, so beansprucht jedes Calciumatom 2HCl, also das Calciummolekül im Ganzen 4HCl.

$$4\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix}Ca\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}.$$

Das Calciumatom bindet also zwei dem Wasserstofftypus angehörige Moleküle zusammen, indem es aus jedem 1 H verdrängt:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\end{matrix} + \mathrm{Ca} = \left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Ca}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}.$$

Auf analoge Weise entstehen die Chloride der übrigen zweiwerthigen Metalle $BaCl_2$, $MgCl_2$ etc.: Sie leiten sich aus dem verdoppelten Wasserstofftypus $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}_2\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}$ ab.

Dasselbe gilt auch für die übrigen Typen, indem sich z. B. die Oxydhydrate der zweiwerthigen Metalle oder die Säuren mit zweiwerthigen Radicalen vom doppelten Wassertypus ableiten lassen:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}_2\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2,\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{Ca}\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2,\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{Zn}\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2,\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{SO}_2\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2,\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2\mathrm{O}_2\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2 \text{ etc.}$$

Wenn ferner dreiwerthige oder als dreiwerthig auftretende Elemente oder Radicale in einen Typus eintreten, so verdrängen sie 3H und können demnach 3 Moleküle von dem einfachen Typus vereinigen, z. B.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}_3\\\mathrm{Cl}_3\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{P}\\\mathrm{Cl}_3\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{As}\\\mathrm{Cl}_3\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{PO}\\\mathrm{Cl}_3\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{Au}\\\mathrm{Cl}_3\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}_3\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{PO}\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{Bi}\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{B}\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{Au}\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3.$$

Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, ausser jenen einfachen Typen auch noch mehrfache oder *condensirte Typen* anzunehmen, und man hat sonach für die allgemeinen Moleculartypen, von denen sich alle Verbindungen ableiten lassen, folgende Formeln:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}_n\\\mathrm{H}_n\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}_n\\\mathrm{H}_n\end{matrix}\right\}\mathrm{R}^{II}{}_n\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}_n\\\mathrm{H}_n\\\mathrm{H}_n\end{matrix}\right\}\mathrm{R}^{III}{}_n\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}_n\\\mathrm{H}_n\\\mathrm{H}_n\\\mathrm{H}_n\end{matrix}\right\}\mathrm{R}^{IV}{}_n$$

Regel: Wenn Formeln dieser Art in Structurformeln umgeschrieben werden sollen, so dient das mehrwerthige Element oder Radical als Verbindungsglied der Reste (hier Hydroxyle), z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Ca}\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2 = \mathrm{Ca}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{O-H}\\\mathrm{O-H}\end{matrix};\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{SO}_2\\\mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_2 = \mathrm{SO}_2\!<\!\begin{matrix}\mathrm{O-H}\\\mathrm{O-H}\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Bi}\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3 = \mathrm{Bi}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{O-H}\\\mathrm{O-H}\\\mathrm{O-H}\end{matrix}\right.;\qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{PO}\\\mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_3 = \mathrm{PO}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{O-H}\\\mathrm{O-H}\\\mathrm{O-H}\end{matrix}\right.$$

§ 4. Classification der chemischen Verbindungen nach Moleculartypen.

In der folgenden Zusammenstellung sollen ausser dem typischen Charakter der Verbindungen auch noch die Structurverhältnisse derselben und der in ihnen enthaltenen Radicale zum Ausdruck gebracht werden. Die die Symbole verbindenden Striche deuten wiederum die Ausgleichung je einer Verwandtschaftseinheit an.

a. Typus H_nH_n.

Der (einfache oder condensirte) Wasserstofftypus ist zuvörderst, wie erwähnt, als der Typus der Elemente zu betrachten, z. B.

H—H, Cl—Cl, Br—Br, Na—Na, K—K, Ag—Ag,
O=O, S=S, Ba=Ba, Ca=Ca, Mg=Mg, Pb=Pb,
B≡B, Au≡Au; C≣C, Al≣Al; N≣N, Sb≣Sb.

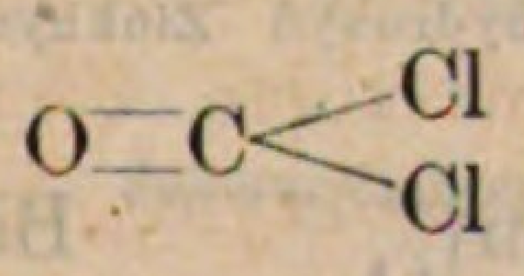
Ferner gehören hierher die Hydrosäuren und die Haloidsalze:

H—Cl, H—Br, H—J, H—Fl, H—Cy,
K—Cl, Ag—Cl, Na—Br, K—J, Ag—Fl.
$Ca=Cl_2$, $Mg=Cl_2$, $Ca=Br_2$, $Mg=J_2$, $Cu=Cl_2$.
$Au\equiv Cl_3$, $Bi\equiv Cl_3$; Sn≣Cl_4, Pt≣Cl_4, P≣Cl_5.

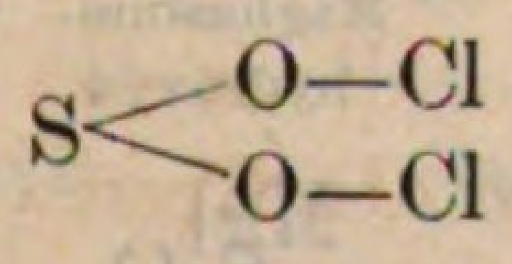
Bei dem abgeleiteten Typus der Hydrosäuren kann das zweite H auch durch ein Metalloid oder durch ein Säureradical ersetzt werden:

$S=Cl_2$,	$CO=Cl_2$,	$SO=Cl_2$,	$Sb\equiv Cl_3$,	$PO\equiv Cl_3$,	C≣Cl_4,
Schwefelchlorid	Chlorkohlensäure	Chlorschwefelsäure	Antimonchlorür	Phosphoroxychlorür	Chlorkohlenstoff

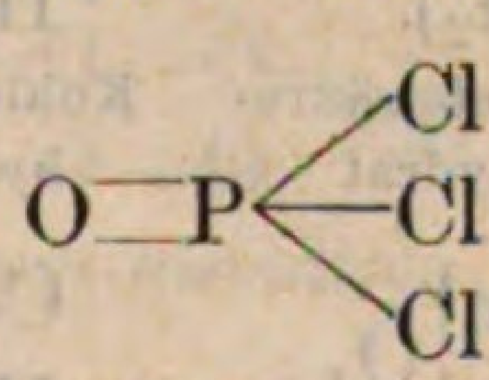
oder die Verbindungen mit zusammengesetzten Radicalen aufgelöst:



Chlorkohlensäure



Chlorschwefelsäure



Phosphoroxychlorür.

b. Typus $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_n$.

Der (einfache oder condensirte) Wassertypus ist der Typus der Säuren, Basen, Anhydride, Anhydroverbindungen und Salze (vgl. § 5).

Die abgeleiteten Verbindungen entstehen durch Substitution von Elementen oder Radicalen für ein oder mehrere H. Die Werthigkeit der Elemente oder Radicale bestimmt den Condensationsgrad.

1. Formeln nach dem einfachen Typus.

$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right>O$
Unterchlor. Säure	Unterbrom. Säure	Salpetersäure	Kaliumhydroxyd	Silberhydroxyd
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right>O$
Chlorigsäure-anhydrid	Bromigsäure-anhydrid	Salpetersäure-anhydrid	Kalianhydrid	Silberoxyd-anhydrid
$\left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}Br\\Na\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right>O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H_4N\end{matrix}\right>O$
Unterchlorigs. Kalium	Unterbromigs. Natrium	Salpetersaures Kalium	Chlorsaures Kalium	Salpetersaures Ammonium

oder die Verbindungen, in denen zusammengesetzte Radicale vorkommen, mit vollkommen aufgelösten Structurformeln:

$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>N-O-H$	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>N-O-N\left<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>N-O-K$
Salpetersäure	Salpetersäureanhydrid	Salpetersaures Kalium

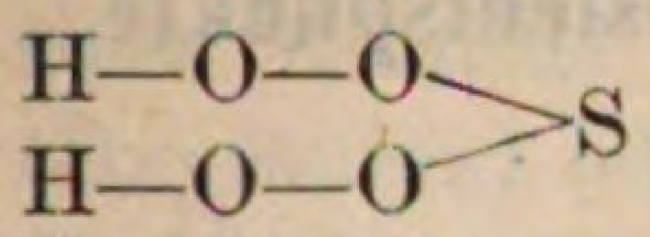
$Cl-O-O-O-K$	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>N-O-N\left<\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.$
Chlorsaures Kalium	Salpetersaures Ammonium.

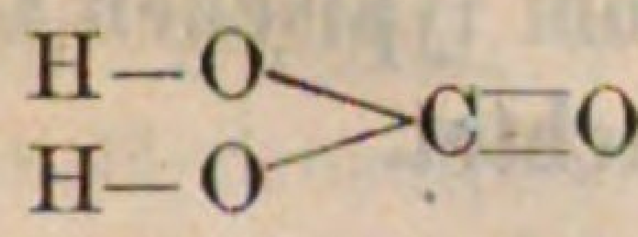
2. Formeln nach dem doppelten Typus.

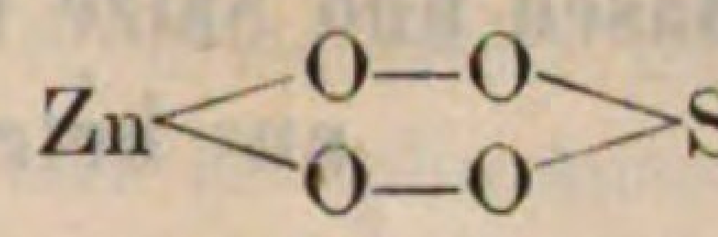
$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Mg\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$
Schwefelsäure-hydrat	Kohlensäure-hydrat *	Magnesium-hydroxyd	Calciumhydroxyd	Zinkhydroxyd
$\left.\begin{matrix}Fe\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Cu\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Mg\\Mg\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$
Eisenhydroxydul	Kupferhydroxyd	Magnesiumoxyd	Zinkoxyd	Baryt
$\left.\begin{matrix}SO_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}CrO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(NO_2)_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(ClO_2)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$
Schwefelsaures Zink	Oxalsaures Calcium	Chromsaures Kalium	Salpetersaures Kupfer	Chlorsaures Barium

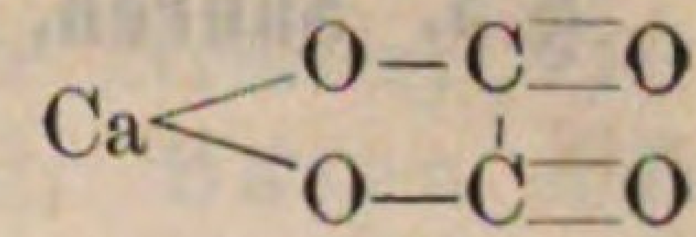
* Hypothetisch.

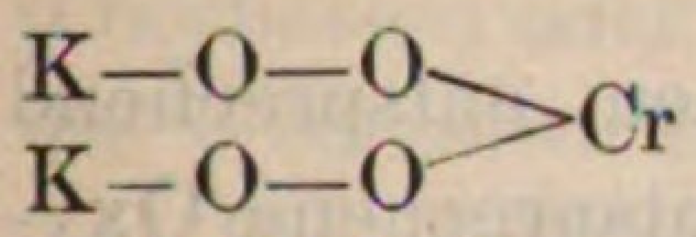
oder die Formeln mit zusammengesetzten Radicalen aufgelöst:

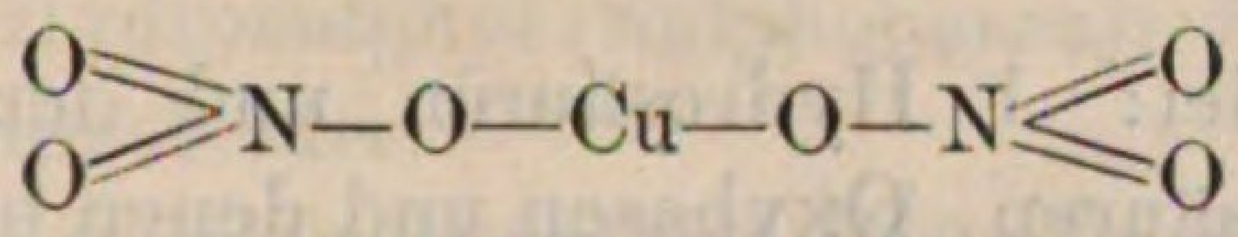

Schwefelsäurehydrat

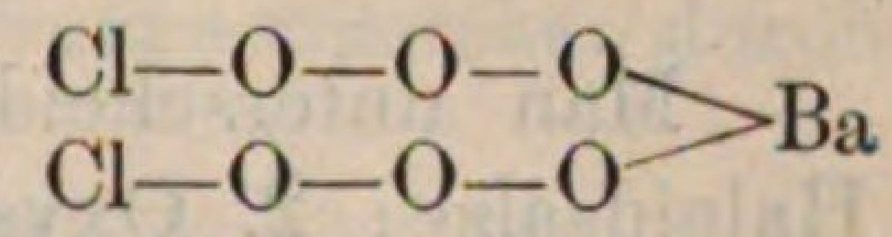

Kohlensäurehydrat*


Schwefelsaures Zink


Oxalsaures Calcium


Chroms. Kalium

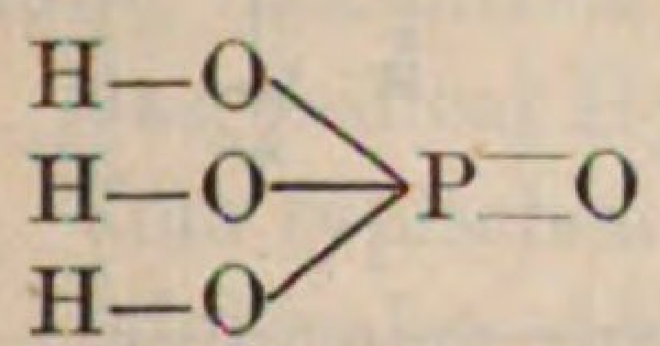

Salpetersaures Kupfer

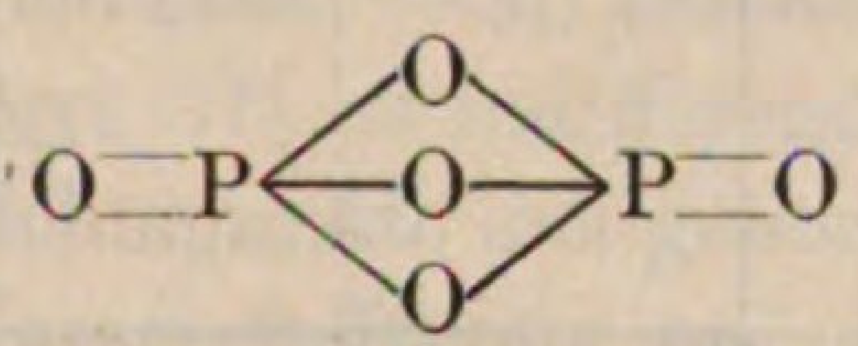

Chlorsaures Barium

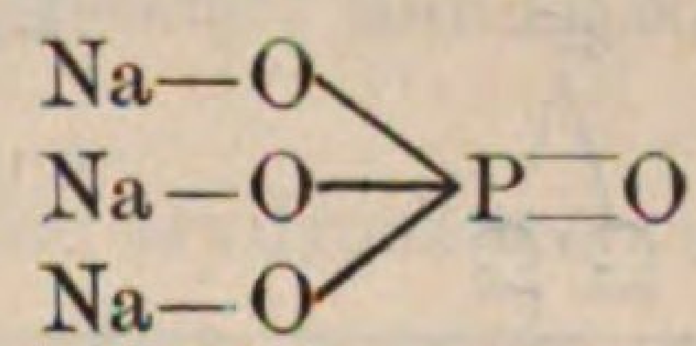
3. Formeln nach dem dreifachen Typus.

$\left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}Au\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\PO\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\Na_3\end{matrix}\right\}O_3$
Borsäure-hydrat	Phosphorsäure-hydrat	Goldoxyd-hydrat	Borsäure-anhydrid	Phosphorsäure-anhydrid	Phosphorsaur. Natrium

oder die Formeln mit zusammengesetzten Radicalen aufgelöst:


Phosphorsäurehydrat

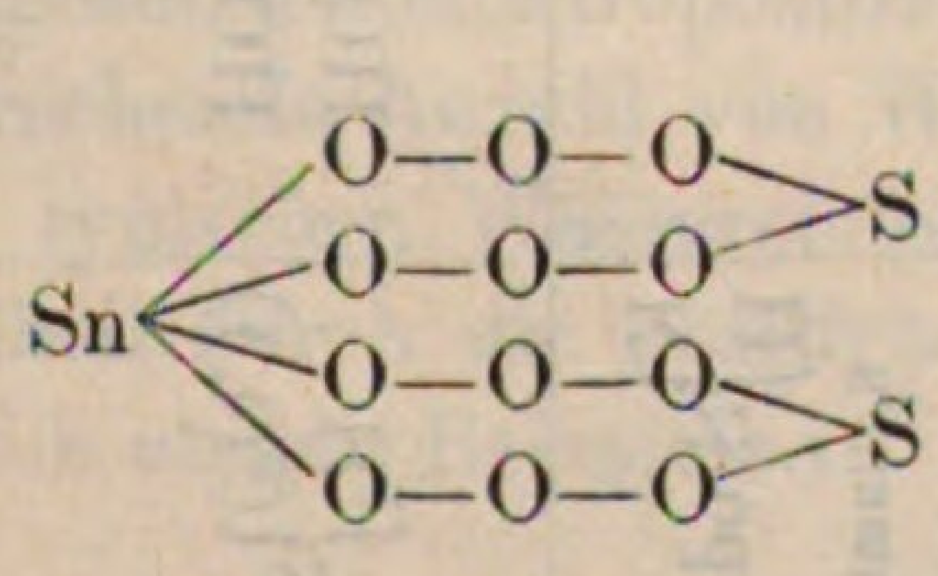

Phosphorsäureanhydrid

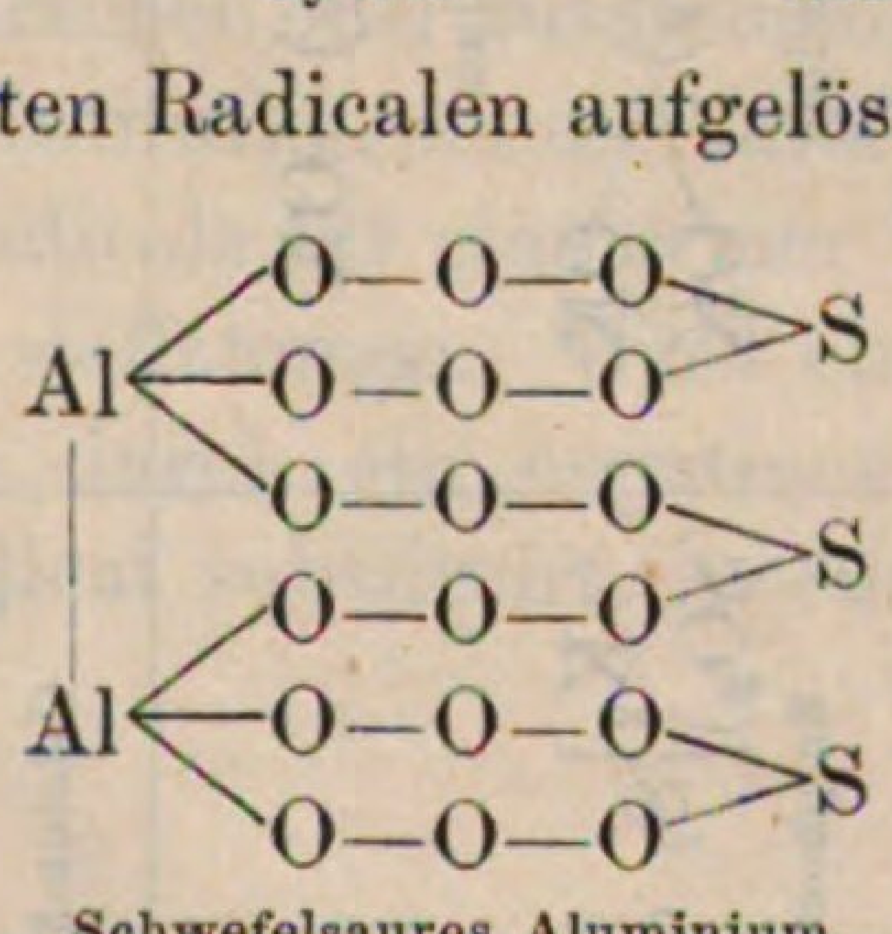

Phosphorsaures Natrium

4. Formeln nach dem vier- und mehrfachen Typus.

$\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}Si\\Zn_4\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(SO_2)_2\\Sn\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}Al_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}(SO_2)_3\\Al_2\end{matrix}\right\}O_6$
Kieselsäure-hydrat	Kieselsaures Zink	Schwefelsaures Zinnoxyd	Aluminium-hydrat	Schwefelsaures Aluminium

oder die Formeln mit zusammengesetzten Radicalen aufgelöst:


Schwefelsaures Zinnoxyd


Schwefelsaures Aluminium.

Die Typen $(H_2O)_3$ und $(H_2O)_4$ haben in der anorganischen Chemie eine sehr untergeordnete Bedeutung, da es auf diesem Gebiete nur sehr wenige Verbindungen giebt, welche sich darauf beziehen lassen. In der organischen Chemie spielen sie dagegen eine sehr hervorragende Rolle.

* Hypothetisch.

§ 5. Säuren, Basen und Salze vom typischen Gesichtspunkte aus betrachtet.

a. Natur der Säuren, Basen und Salze.

Man unterscheidet: 1. Hydrosäuren und denen entsprechend Haloidsalze; 2. Oxysäuren, Oxybasen und denen entsprechend Oxysalze; 3. Sulphosäuren, Sulphobasen und denen entsprechend Sulphosalze, z. B.:

	Haloid-	Oxy-	Sulpho-
Säuren	$\left.{H \atop Cl}\right\}$ oder $H-Cl$ Chlorwasserstoff	$\left.{(NO_2) \atop H}\right\}O$ oder $(NO_2)-OH$ Salpetersäurehydrat	
	—	$\left.{(SO_2) \atop H_2}\right\}O_2$ oder $(SO_2)\left<{OH \atop OH}\right.$ Schwefelsäurehydrat	$\left.{(CO_2) \atop H_2}\right\}S_2$ oder $(CO_2)\left<{SH \atop SH}\right.$ Sulphocarbonsäure
Basen	—	$\left.{K \atop H}\right\}O$ oder $K-OH$ Kaliumhydroxyd	$\left.{K \atop H}\right\}S$ oder $K-SH$ Kaliumhydrosulphid
	—	$\left.{Ca \atop H_2}\right\}O_2$ oder $Ca\left<{OH \atop OH}\right.$ Calciumhydroxyd	$\left.{Ca \atop H_2}\right\}S_2$ oder $Ca\left<{(SH) \atop (SH)}\right.$ Calciumhydrosulphid
Salze	$\left.{K \atop Cl}\right\}$ oder $K-Cl$ Kaliumchlorid	$\left.{K \atop (NO_2)}\right\}O$ oder $(NO_2)-OK$ Salpetersaures Kalium	—
	—	$\left.{K_2 \atop (SO_2)}\right\}O_2$ oder $(SO_2)\left<{OK \atop OK}\right.$ Schwefelsaures Kalium	$\left.{K_2 \atop (SO_2)}\right\}S_2$ oder $(SO_2)\left<{SK \atop SK}\right.$ Sulphocarbonsaures Kalium
	$\left.{Ca \atop Cl_2}\right\}$ oder $Ca\left<{Cl \atop Cl}\right.$ Calciumchlorid	$\left.{Ca \atop (SO_2)}\right\}O_2$ od. $(SO_2)\left<{O \atop O}\right>Ca$ Schwefelsaures Calcium	$\left.{Ca \atop (SO_2)}\right\}S_2$ od. $(SO_2)\left<{S \atop S}\right>Ca$ Sulphocarbonsaures Calcium

Säuren sind hiernach Verbindungen sogenannter elektronegativer Radicale mit Wasserstoff (Hydrosäuren) oder Hydroxyl OH (Oxysäuren) oder Hydrosulphyl SH (Sulphosäuren); Basen sind Verbindungen sogenannter elektropositiver Radicale mit Hydroxyl (Oxybasen) oder Hydrosulphyl (Sulphobasen); Salze entstehen durch die Wechselwirkung beider.

Die Radicale können entweder einfache (Elemente) oder zusammengesetzte sein. Die Unterscheidung in elektronegative und elektropositive ist der elektrochemischen Theorie entlehnt.

1. *Elektronegative Radicale* sind: a) *einfache:* die Metalloide (ausser Wasserstoff), ferner einige Metalle (z. B. Cr, Sn, Mo, W etc.); b) *zusammengesetzte:* alle auf S. 313 und 314 verzeichneten mit Ausnahme von H_4N und HO.

2. *Elektropositive Radicale* sind: a) *einfache:* die meisten Metalle, namentlich alle leichten; — b) *zusammengesetzte:* nur H_4N.

Das Radical Hydroxyl OH ist indifferent.

Vom typischen Gesichtspunkte aus gehören die Hydrosäuren und die Haloidsalze dem Wasserstofftypus an, und zwar entsteht eine Hydrosäure durch Substitution eines Haloids für ein Atom H und ein Haloidsalz durch Substitution eines elektropositiven Radicals für das andere Atom H oder, wenn das Radical mehrwerthig ist, für mehrere H in einem entsprechend condensirten Typus.

Die Oxy- und Sulphosäuren, -Basen und -Salze dagegen leiten sich vom Wasser- resp. Schwefelwasserstofftypus ab, und zwar entsteht eine Säure durch Substitution eines einfachen oder zusammengesetzten elektronegativen, eine Base durch Substitution eines einfachen oder zusammengesetzten elektropositiven Radicals für eine seiner Werthigkeit entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen. Wird endlich ein Theil der typischen Wasserstoffatome durch ein negatives und ein anderer Theil durch ein positives Radical substituirt, so entsteht ein Salz. (S. die obigen Beispiele.)

b. Säuren und Basen als Hydroxylverbindungen betrachtet.

Schreibt man das Wasser H—OH, so erscheint es als eine Verbindung von Wasserstoff mit Hydroxyl. Durch Substitution des einen H erhält man entweder eine Säure $(NO_2)-OH$ oder eine Base K—OH; oder für mehrwerthige Radicale $(SO_2)=(OH)_2$ und $Ca=(OH)_2$ oder endlich $PO\equiv(OH)_3$ resp. $Bi\equiv(OH)_3$. Demgemäss lassen sich Oxysäuren und Oxybasen auch als Verbindungen elektronegativer resp. elektropositiver Radicale mit Hydroxyl

bezeichnen. Letztere Auffassung, welche sich indess von der anderen rein typischen wesentlich gar nicht unterscheidet, ist in der neuesten Zeit gebräuchlicher geworden.

Ebenso lassen sich Sulphosäuren und Sulphobasen als Verbindungen negativer resp. positiver Radicale mit Hydrosulphyl bezeichnen, z. B. $(CO)\equiv(SH)_2$ resp. $K—SH$ oder $Ca\equiv(SH)_2$.

Wirken Oxysäuren auf Oxybasen resp. Sulphosäuren auf Sulphobasen oder auch Oxysäuren auf Sulphobasen resp. Sulphosäuren auf Oxybasen ein, so entstehen Salze, in denen die in den Hydroxylen oder Hydrosulphylen enthaltenen H-Atome durch Wechselzersetzung vertreten werden, z. B.:

$$K{-}OH + (NO_2){-}OH = K{-}O{-}(NO_2) + H{-}OH$$

$$\begin{matrix} K{-}OH \\ K{-}OH \end{matrix} + SO_2{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = (SO_2){<}\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} + \begin{matrix} H{-}OH \\ H{-}OH \end{matrix}$$

$$Ca{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + (SO_2){<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = (SO_2){<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}Ca + \begin{matrix} H{-}OH \\ H{-}OH \end{matrix}$$

$$K{-}SH + (NO_2){-}OH = (NO_2){-}OK + H{-}SH$$

$$\begin{matrix} K{-}OH \\ K{-}OH \end{matrix} + (CO_2){<}\begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix} = (CO_2){<}\begin{matrix} SK \\ SK \end{matrix} + \begin{matrix} H{-}OH \\ H{-}OH \end{matrix}$$

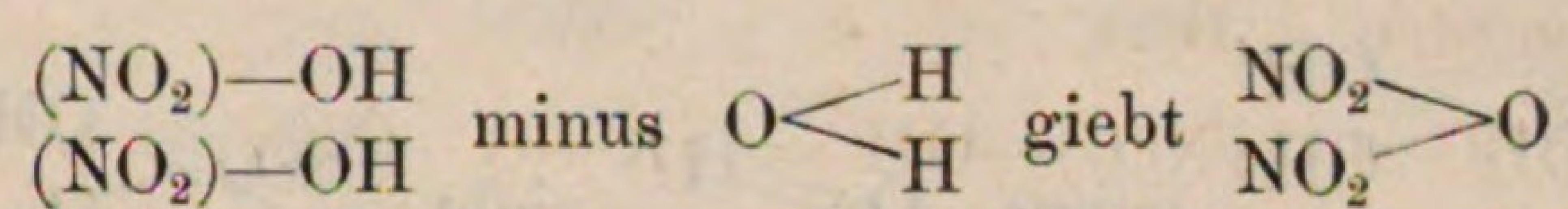
Die Zahl der Hydroxyle, welche in einer Säure oder in einer Base enthalten sind, bestimmt somit die Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome. Man unterscheidet demgemäss *monohydrische*, *dihydrische*, *trihydrische*, ... *polyhydrische* Basen und Säuren:

	Monohydrische	Dihydrische	Trihydrische	Tetra- resp. hexahydrische
Säure	$(NO_2){-}OH$	$(SO_2){<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$	$(PO){<}\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$	$Si{<}\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$
Base	$K{-}OH$	$Ca{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$	$Bi{<}\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} Fe{<}\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \\ \vert \\ Fe{<}\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$

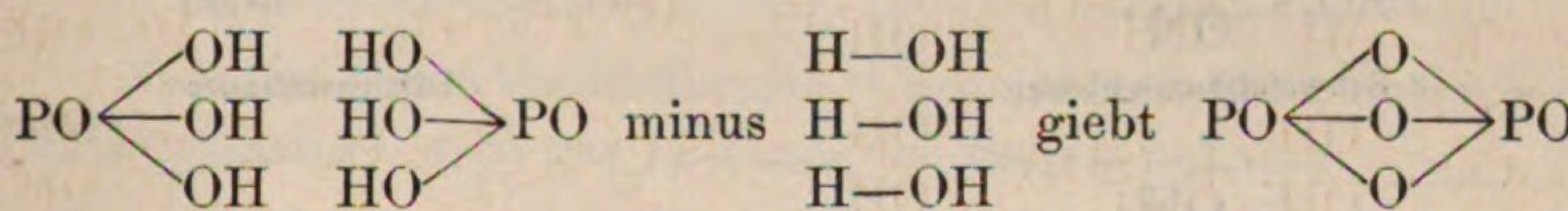
c. Anhydrosäuren und Anhydrobasen.

Durch Austritt von einem oder mehreren Molekülen Wasser aus einer Oxysäure oder Oxybase entstehen die Anhydride oder Anhydrosäuren resp. Anhydrobasen.

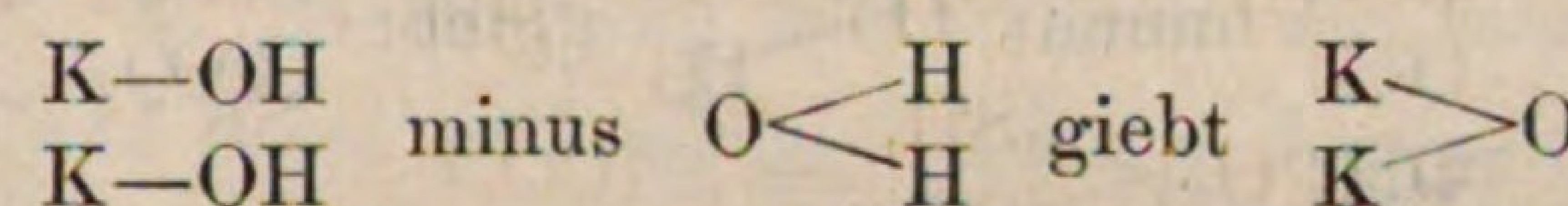
1. Ein *Anhydrid* entsteht, wenn sämmtlicher Wasserstoff der hydrischen Verbindung, verbunden mit der nöthigen Menge Sauerstoff, in der Form von Wasser austritt. Hierzu sind bei mono- und trihydrischen Verbindungen zwei Moleküle nöthig:



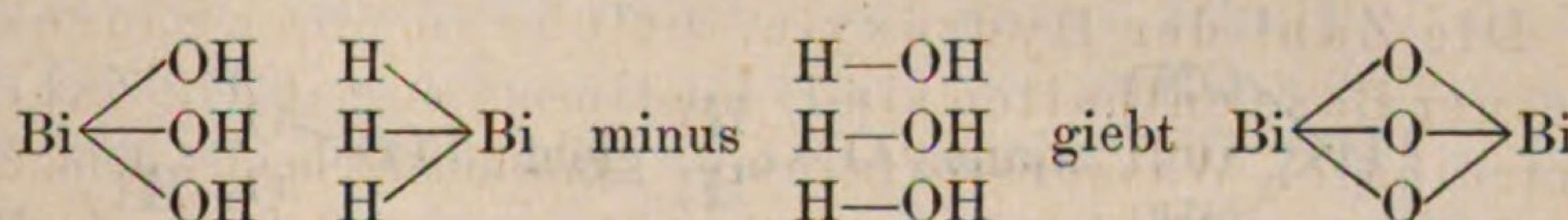
2 Salpetersäurehydrat — 1 Salpetersäureanhydrid



2 Phosphorsäurehydrat — 1 Phosphorsäureanhydrid

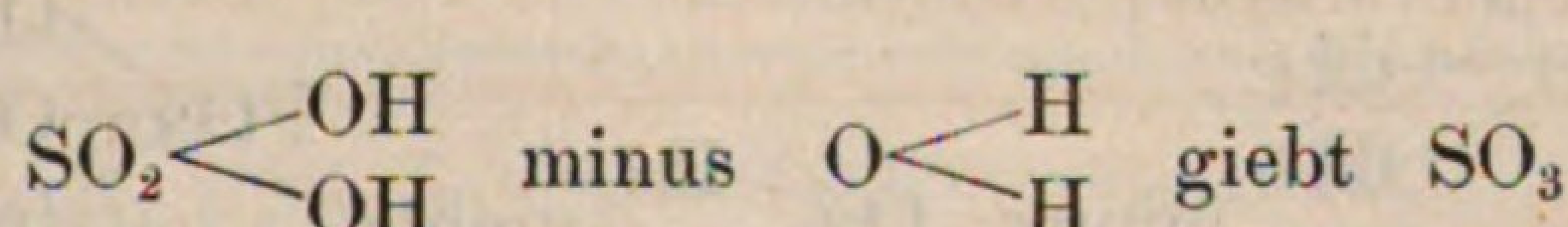


2 Kaliumhydroxyd — Kali

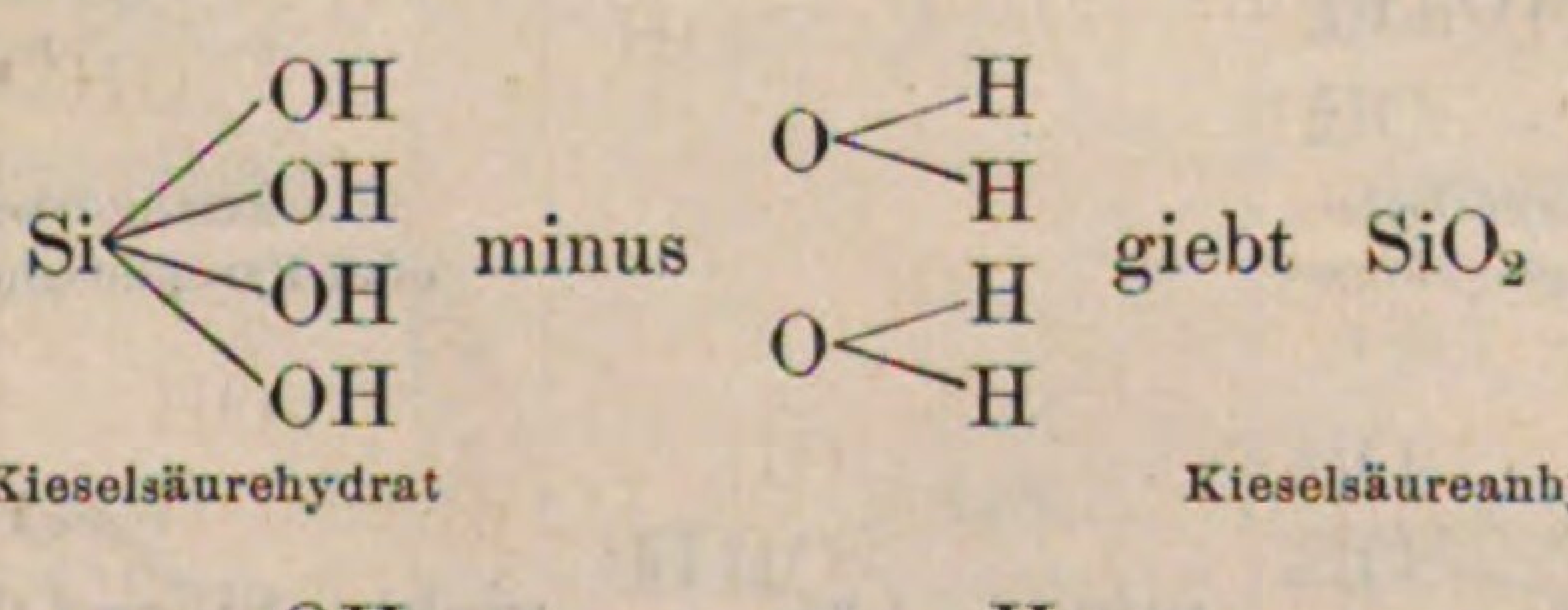


2 Wismuthhydroxyd — 1 Wismuthoxyd

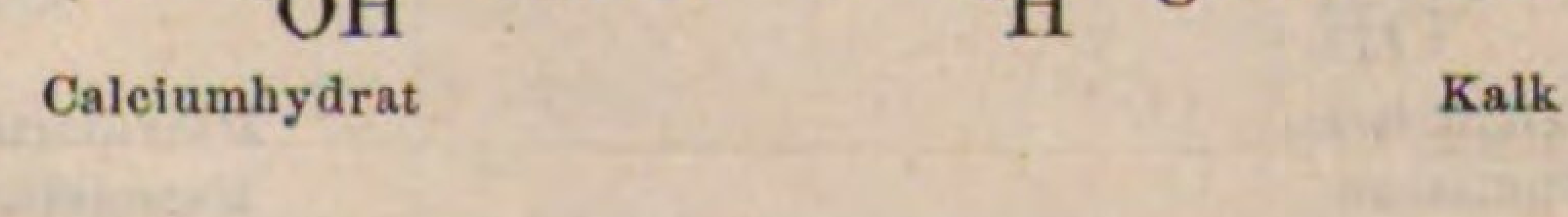
Dagegen vollzieht sich bei di-, tetra- und hexahydrischen Verbindungen dieser Wasseraustritt an einem Molekül:



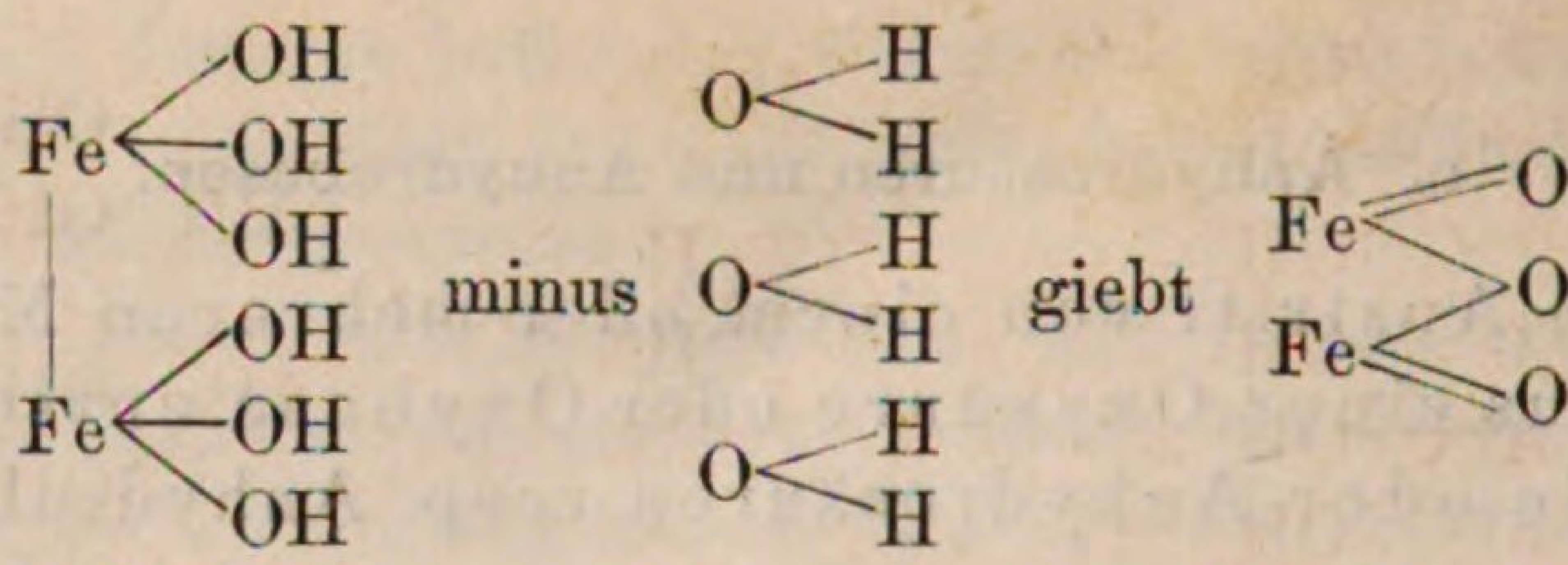
Schwefelsäurehydrat — Schwefelsäureanhydrid



Kieselsäurehydrat — Kieselsäureanhydrid

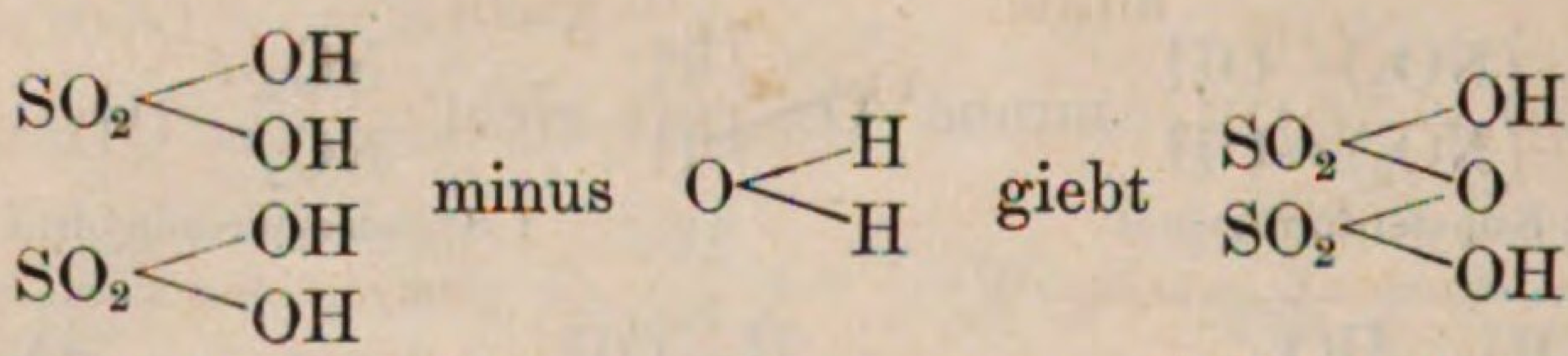


Calciumhydrat — Kalk

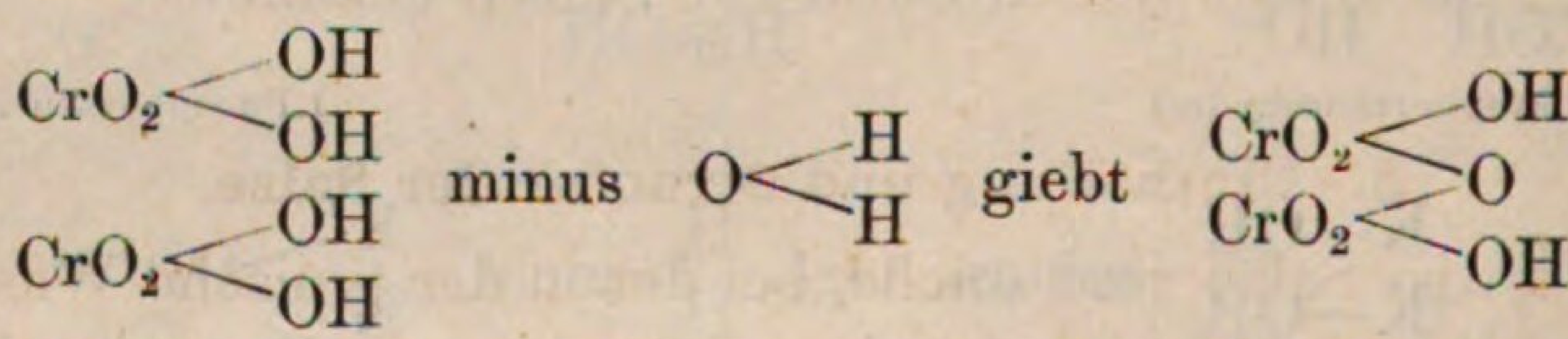


Eisenhydroxyd — Eisenoxyd

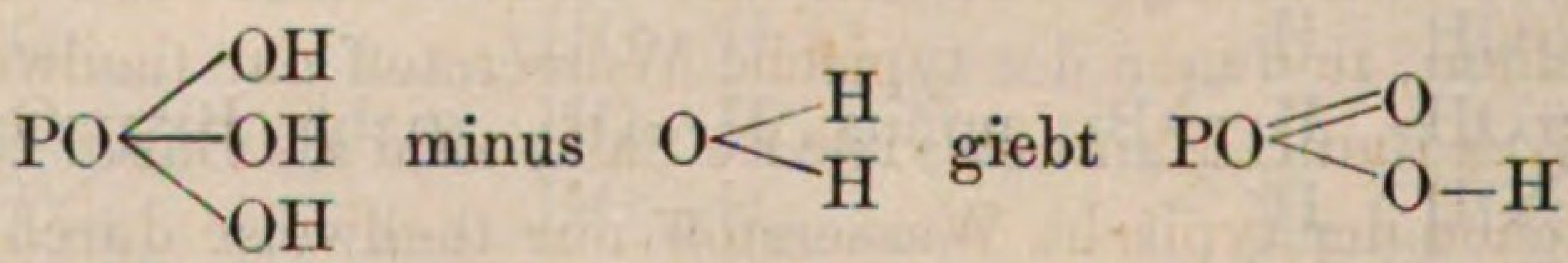
2. Eine *Anhydrosäure* oder *Anhydrobase* entsteht, wenn der Wasserstoff (mit der nöthigen Menge Sauerstoff verbunden) nur theilweise austritt:



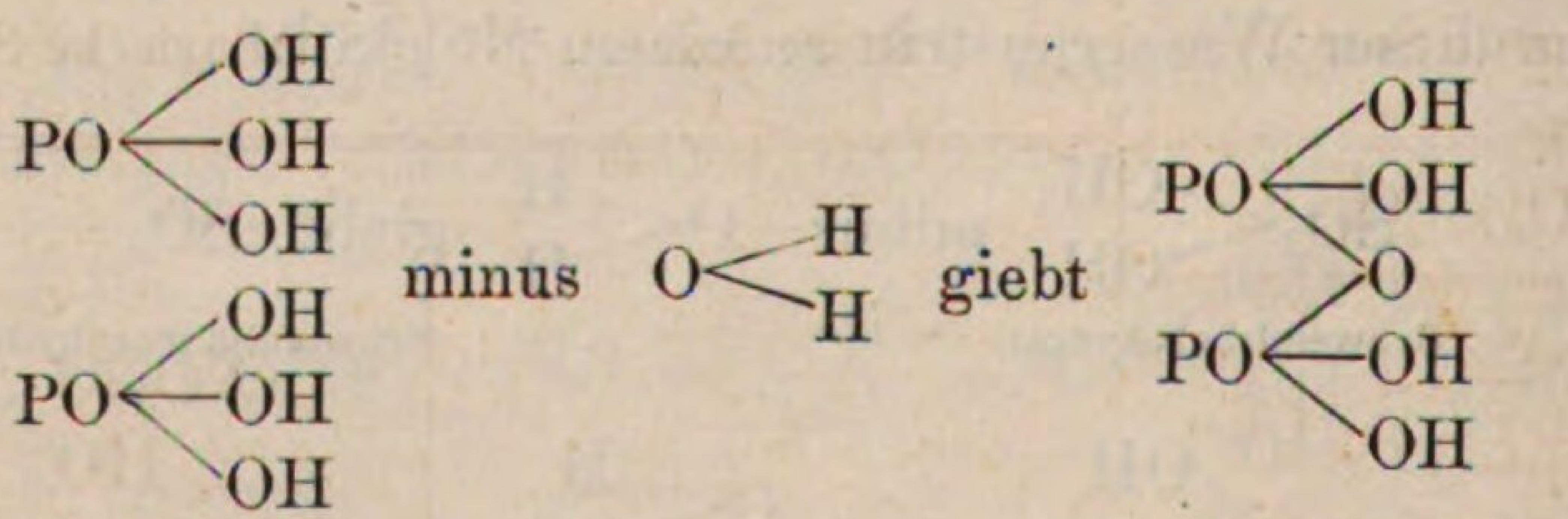
2 Schwefelsäurehydrat — 1 Dischwefelsäure



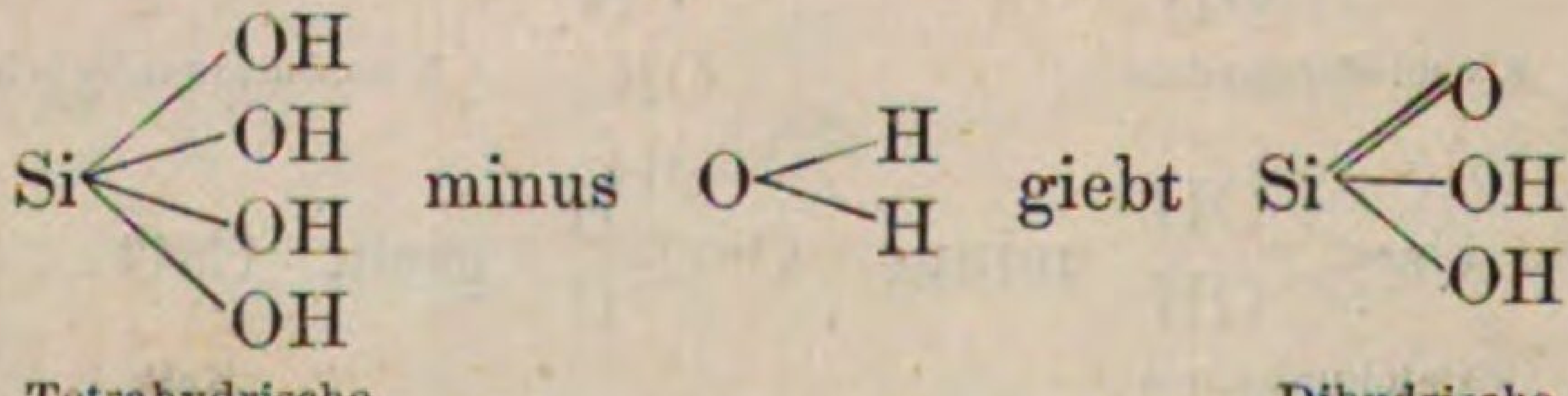
2 Chromsäurehydrat — 1 Dichromsäure



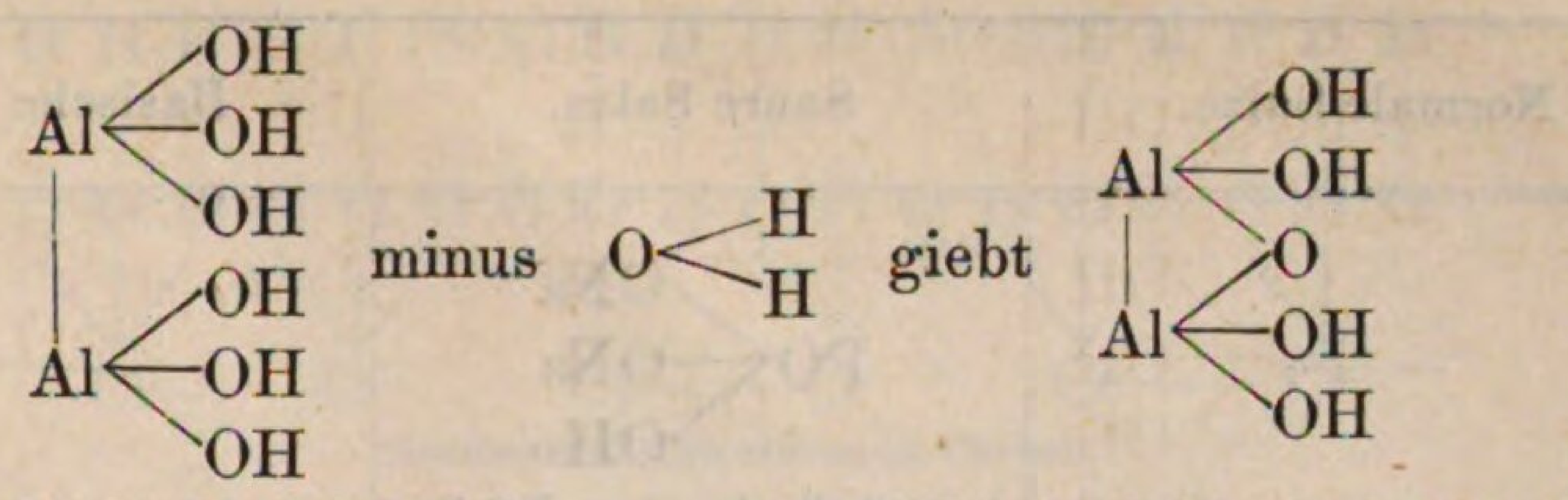
Trihydrische Phosphorsäure — monohydrische oder Metaphosphorsäure



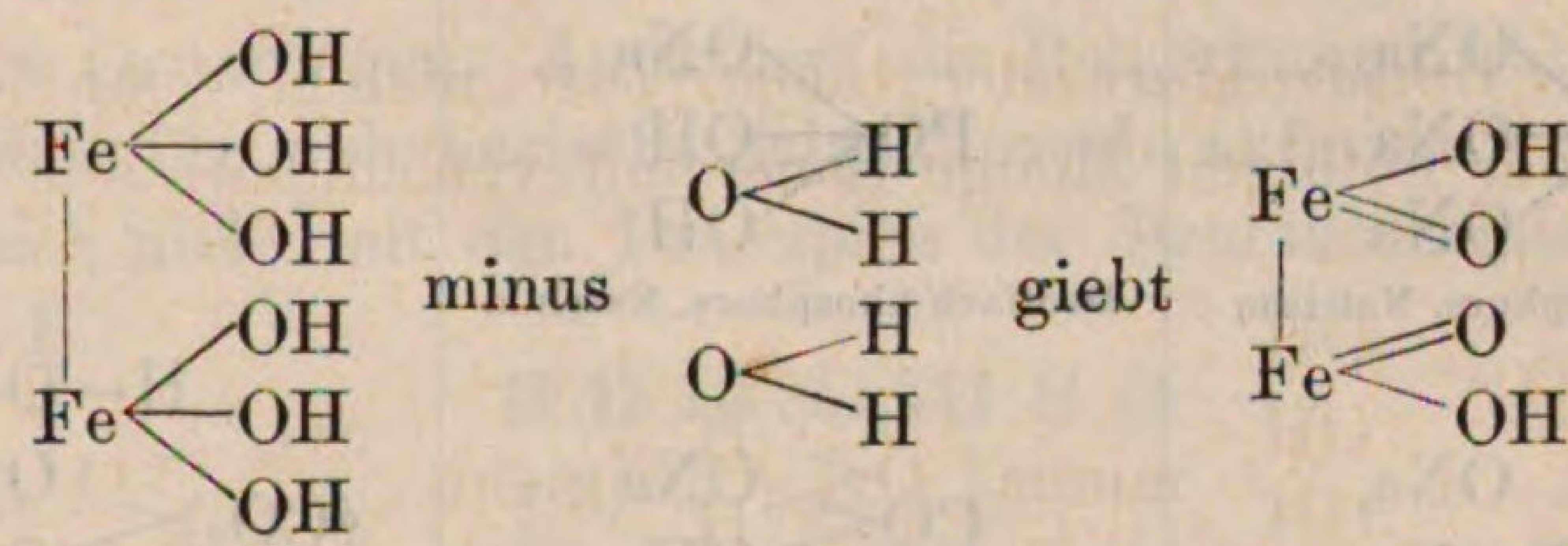
2 trihydrische Phosphorsäure — 1 tetrahydrische oder Pyrophosphorsäure



Tetrahydrische Kieselsäure — Dihydrische Kieselsäure



Hexahydrisches Aluminiumoxyd — Tetrahydrisches Aluminiumoxyd

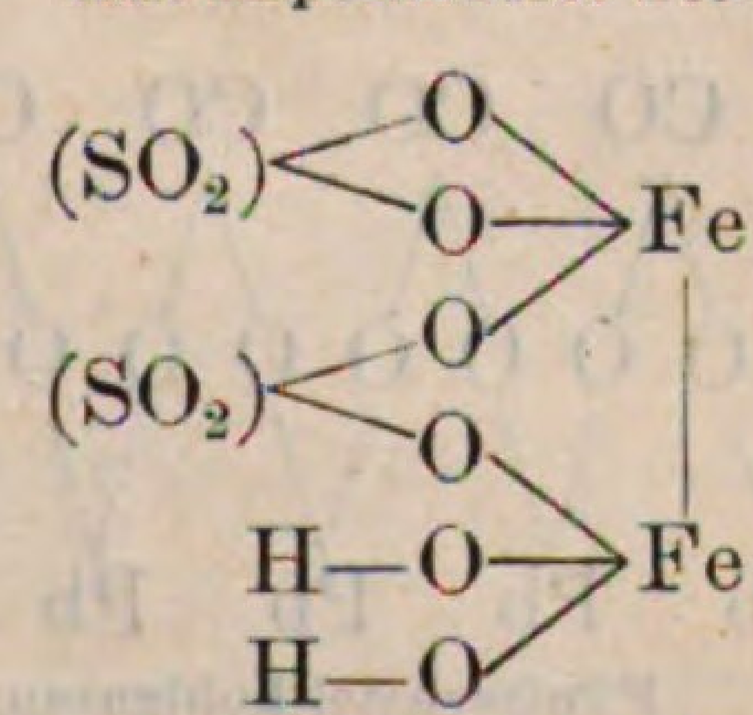


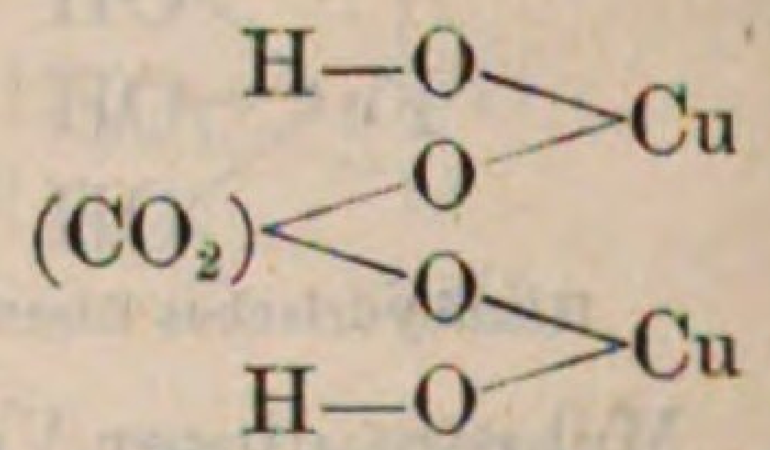
Hexahydrisches Eisenoxyd — Dihydrisches Eisenoxyd

Mehrere dieser Verbindungen (Chromsäurehydrat, Dichromsäure, Dischwefelsäure) sind nur in Form von Salzen bekannt.

d. Eintheilung und Structur der Salze.

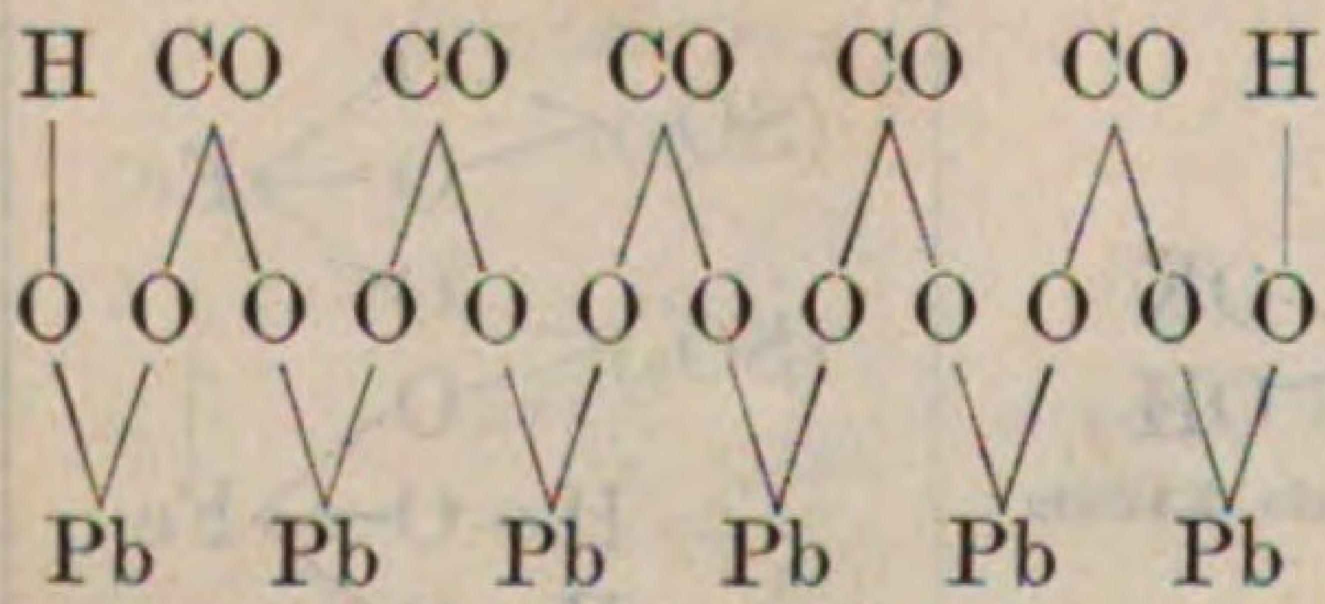
Normale Salze sind solche, bei denen der typische Wasserstoff, d. h. der Wasserstoff der in den Säuren resp. Basen enthaltenen Hydroxyle, vollständig vertreten ist; saure Salze sind als Säuren zu betrachten, in denen der typische Wasserstoff nur theilweise durch ein positives Radical, und basische Salze sind als Basen zu betrachten, in denen der typische Wasserstoff nur theilweise durch ein negatives Radical vertreten ist, z. B.:

Normale Salze.	Saure Salze.	Basische Salze.
$(NO_2)—OK$ **Normal-salpetersaures Kalium**	——	——
$(NO_2)—O$, $(NO_2)—O$ $>Ca$ **Normal-salpeters. Calcium**	——	$(NO_2)O$, HO $>Pb$ **Halb-salpetersaures Blei**
$SO_2<^{OK}_{OK}$ **Normal-schwefelsaures Kalium**	$(SO_2)<^{OK}_{OH}$ **Doppelt-schwefels. Kalium**	 **Zweidrittel-schwefels. Eisen**

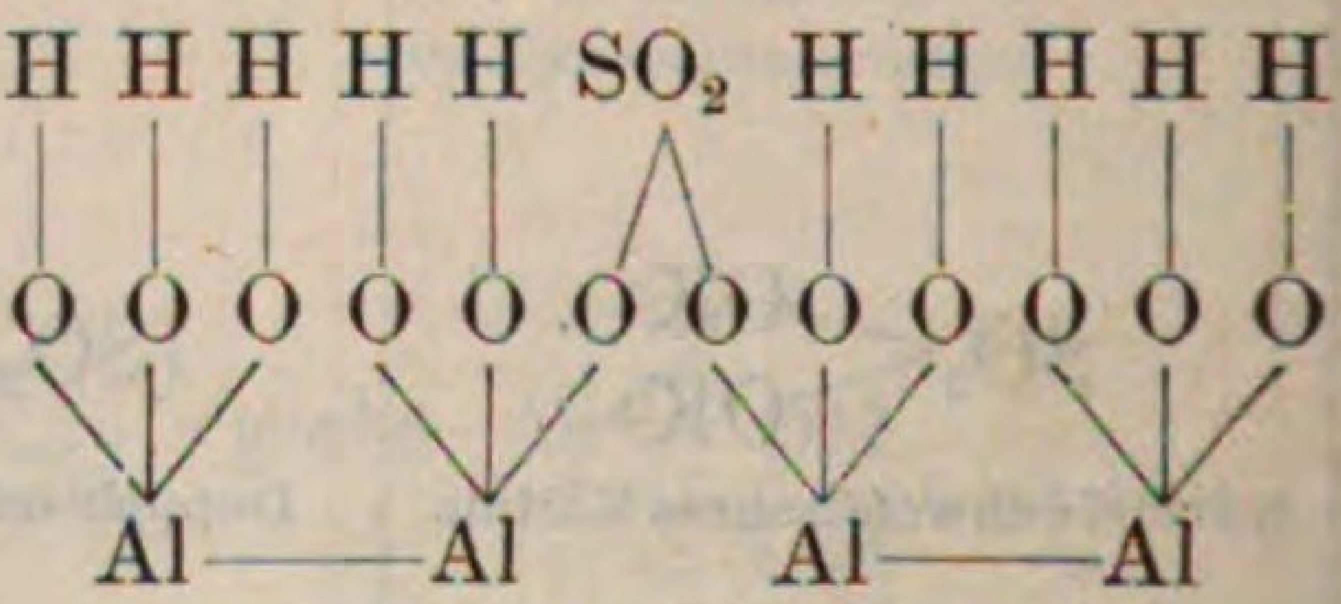
Normale Salze.	Saure Salze.	Basische Salze.
—	$PO{<}\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\\OH\end{smallmatrix}$ Anderthalb-phosphors. Natrium	—
$PO{<}\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\\ONa\end{smallmatrix}$ Normal-phosphors. Natrium	$PO{<}\begin{smallmatrix}ONa\\OH\\OH\end{smallmatrix}$ Dreifach-phosphors. Natrium	—
$CO{<}\begin{smallmatrix}ONa\\ONa\end{smallmatrix}$ Normal. kohlens. Natrium	$CO{<}\begin{smallmatrix}ONa\\OH\end{smallmatrix}$ Doppelt-kohlens. Natrium	 Halb-kohlensaures Kupfer

Die Benennung der sauren und basischen Salze geschieht durch Vorsetzung eines Zahlwortes, welches in dem Bruche besteht, der die relative Sättigung andeutet, z. B. anderthalb-phosphors. Natrium, d. h. die zu sättigenden Hydroxyle der Säuren verhalten sich zu den gesättigten wie $1^1/_2 : 1$ oder wie $3 : 2$; dreifach-phosphors. Natrium, d. h. die zu sättigenden Hydroxyle verhalten sich zu den gesättigten wie $3 : 1$; halbsalpeters. Blei, d. h. die gesättigten Hydroxyle verhalten sich zu den zu sättigenden wie $^1/_2 : 1$ oder wie $1 : 2$: endlich zweidrittel-schwefels. Eisen, d. h. die gesättigten Hydroxyle verhalten sich zu den zu sättigenden wie $^2/_3 : 1$ oder $4 : 6$.

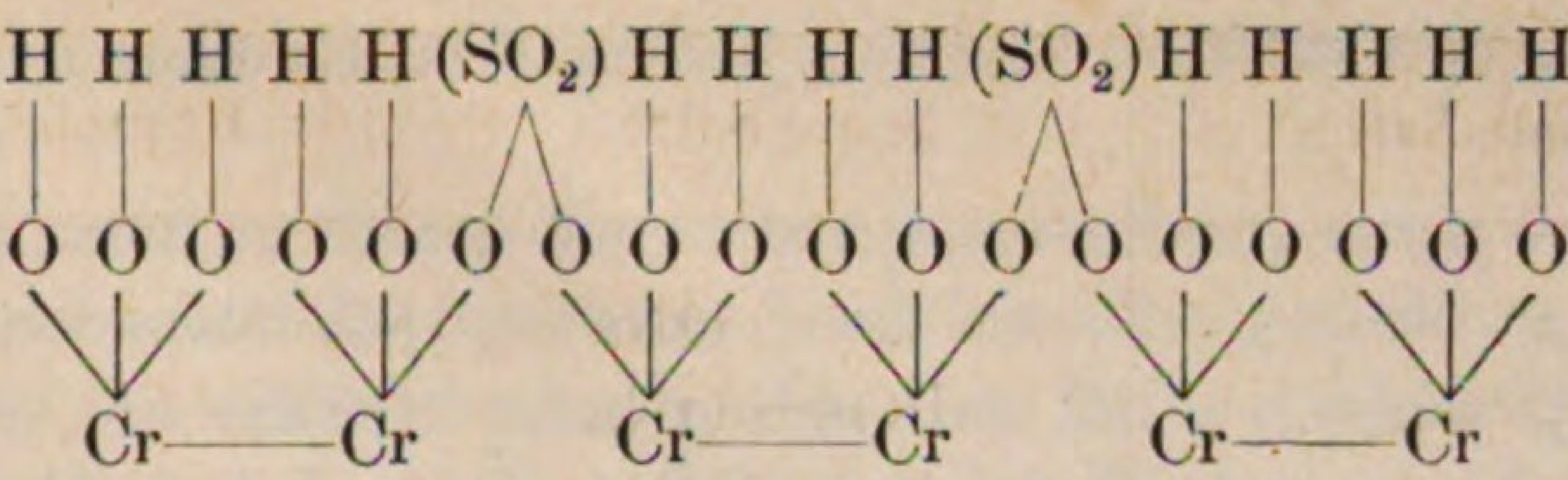
Saure Salze können nur von den di-, tri- oder polyhydrischen Säuren, basische Salze nur von den di-, tri- oder polyhydrischen Basen existiren. Die Zahl der basischen Salze wird dadurch besonders gross, dass sich dieselben, wie schon die obigen Beispiele zeigen, meist von condensirten Typen ableiten, und zwar können hier sehr hohe Condensationsverhältnisse Platz greifen, z. B.:



Fünfsechstel-kohlensaures Blei

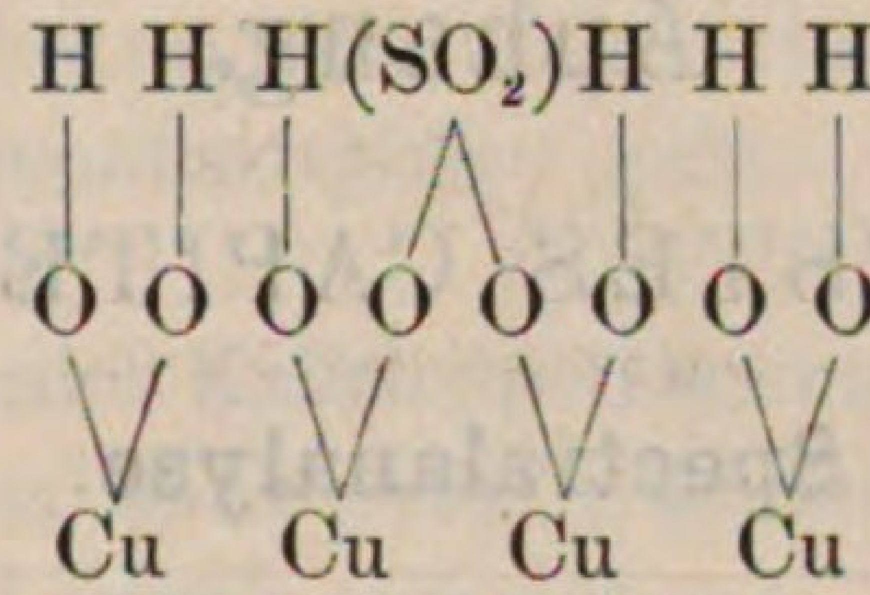


Einsechstel-schwefelsaures Aluminium



Zweineuntel-schwefelsaures Chrom.

Die Lehre von den basischen Salzen steht übrigens noch auf sehr unsicheren Grundlagen. Auch darf die Bemerkung nicht unterlassen werden, dass für viele basische Salze Formeln aufgestellt worden sind, welche sich nicht mit den Principien der Structurchemie vereinigen lassen, z. B.:



Einviertel-schwefelsaures Kupferoxyd.

Diese Formel entbehrt, wenn man das Kupferatom zweiwerthig annimmt, an zwei Stellen des Zusammenhanges, und es ist nicht einzusehen, wie die beiden seitlichen Kupferhydroxyle mit dem mittleren halb-basischem Salze verbunden sein sollen. Man spricht in solchen Fällen wohl von einer „molecularen Anlagerung“ gesättigter Moleküle, ohne dass sich damit doch ein bestimmter wissenschaftlicher Begriff verbinden liesse.

Dritter Abschnitt.

Anhang.

ERSTES CAPITEL.

Spectralanalyse.

Wenn ein Bündel paralleler Lichtstrahlen durch ein Prisma geht, so sind, wie die Physik lehrt, die Strahlen nach ihrem Austritt aus dem Prisma divergirend und bunt gefärbt (Fig. 60). Ist aa′ ein enger Spalt und ab das Strahlenbündel, so erweitert es sich schon innerhalb des

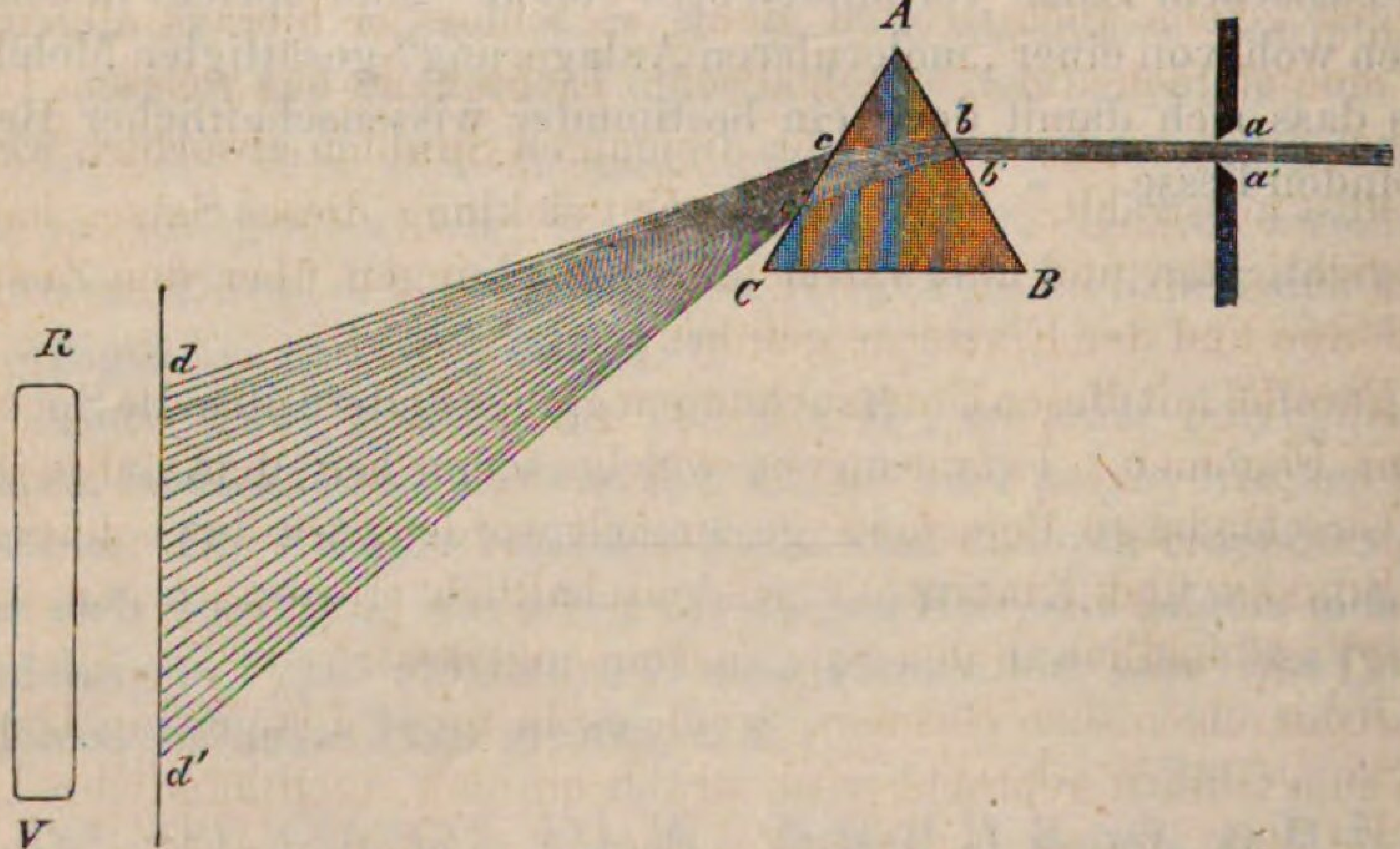


Fig. 60. Zerstreuung des weissen Lichtes.

Prismas bis zur Weite cc′ und nach dem Austritt noch mehr, so dass es, durch einen Schirm aufgefangen, die Breite dd′ gewinnt. Dieses „Spectrum“ erscheint gefärbt und zwar am oberen Ende R roth, am unteren V violett. Zwischen beiden erscheinen die Farben Gelb, Orange, Grün, Hellblau und Dunkelblau. Das Spectrum ist an seinen

beiden Enden nicht scharf begrenzt, sondern verläuft sich allmälig in Dunkelheit.

Benutzt man zu diesen Versuchen Sonnenlicht, einen sehr engen Spalt und beobachtet das Spectrum durch ein mässig stark vergrössern-des Fernrohr, so erkennt man in ihm eine Reihe dunkler Querlinien (FRAUNHOFER'scher Linien), welche mit den Buchstaben A bis H bezeichnet werden, und zwar liegen ABC im Roth, D auf der Grenze zwischen Gelb und Orange, E im Grün, F im Hellblau, G im Dunkelblau, H und H_1 im Violett. Die Entstehungsursache dieser Linien war lange Zeit unbekannt, bis KIRCHHOFF 1859 durch Versuche und mathematische Entwicklungen zeigte, dass sie Absorptionsstreifen sind, die dadurch entstehen, dass das an sich reine Licht des glühenden Sonnenkernes durch eine Sonnenatmosphäre geht, welche mit glühenden Elementargasen erfüllt ist.

KIRCHHOFF liess nämlich Kalklicht (DRUMMOND'sches Licht) durch eine gelbe Kochsalzflamme, dann beide Lichtarten vereint durch einen engen Spalt und hierauf durch ein Prisma gehen, wodurch er ein Spectrum mit einer dunklen Linie erhielt, die gerade an der Stelle lag, an welcher im FRAUNHOFER'schen Spectrum die Linie D sich befindet. Da nun die Kochsalzflamme für sich nur gelbes Licht ausstrahlt und durch das Prisma kein continuirliches Spectrum, sondern nur einen einzigen gelben Lichtstreifen giebt, so schloss er hieraus allgemein: dass eine einfache (monochromatische) Lichtquelle aus weissem Licht, welches durch sie hindurch geht, diejenigen Strahlen absorbirt, welche sie selbst ausstrahlt. Eine weitere Entwicklung dieses Satzes hat zu den wichtigsten und unerwartetsten Entdeckungen über den Zustand der Sonne und der Fixsterne geführt.

Parallel mit diesen Untersuchungen gingen andere über die Spectren bunter Flammen. Erfahrungen, welche schon seit dem Jahre 1814 von verschiedenen Forschern gesammelt worden, wurden schliesslich von BUNSEN und KIRCHHOFF wissenschaftlich erörtert, ergänzt, berichtigt und endlich in den Satz zusammengefasst:

Jedes chemische Element, wenn es in einer Flamme in Dampfform zum Glühen gebracht wird, strahlt ein ihm eigenthümliches Licht aus und giebt, durch das Prisma zerlegt, kein continuirliches, sondern ein aus einer oder mehreren verschiedenfarbigen Linien bestehendes Spectrum, und ist durch dieses mit Sicherheit zu erkennen.

Die genannten Forscher entwarfen Tafeln, Tabellen und Abbildungen, welche die Lage dieser Linien für die einzelnen Elemente genau feststellten, und lieferten so die Grundlage für denjenigen Zweig der analytischen Chemie, welchen man Spectralanalyse nennt. Sie

construirten einen hierzu geeigneten Apparat, das Spectroskop (Fig. 61 und 62), welcher folgende Einrichtung hat.

Auf einer runden Platte ist ein Prisma P aus Flintglas mit einer Feder so befestigt, dass es sich herausnehmen lässt. Ein fester Arm trägt das Rohr C *(Collimatorrohr)*, ein um die senkrechte Axe des Apparates drehbarer Arm das astronomische *Fernrohr* D und ein ebenso drehbarer Arm das Rohr S *(Scalenrohr)*. Das Collimatorrohr trägt an seinem innern, dem Prisma zunächst stehenden Ende eine Convexlinse von etwa 30 Centimeter Brennweite; sein äusseres

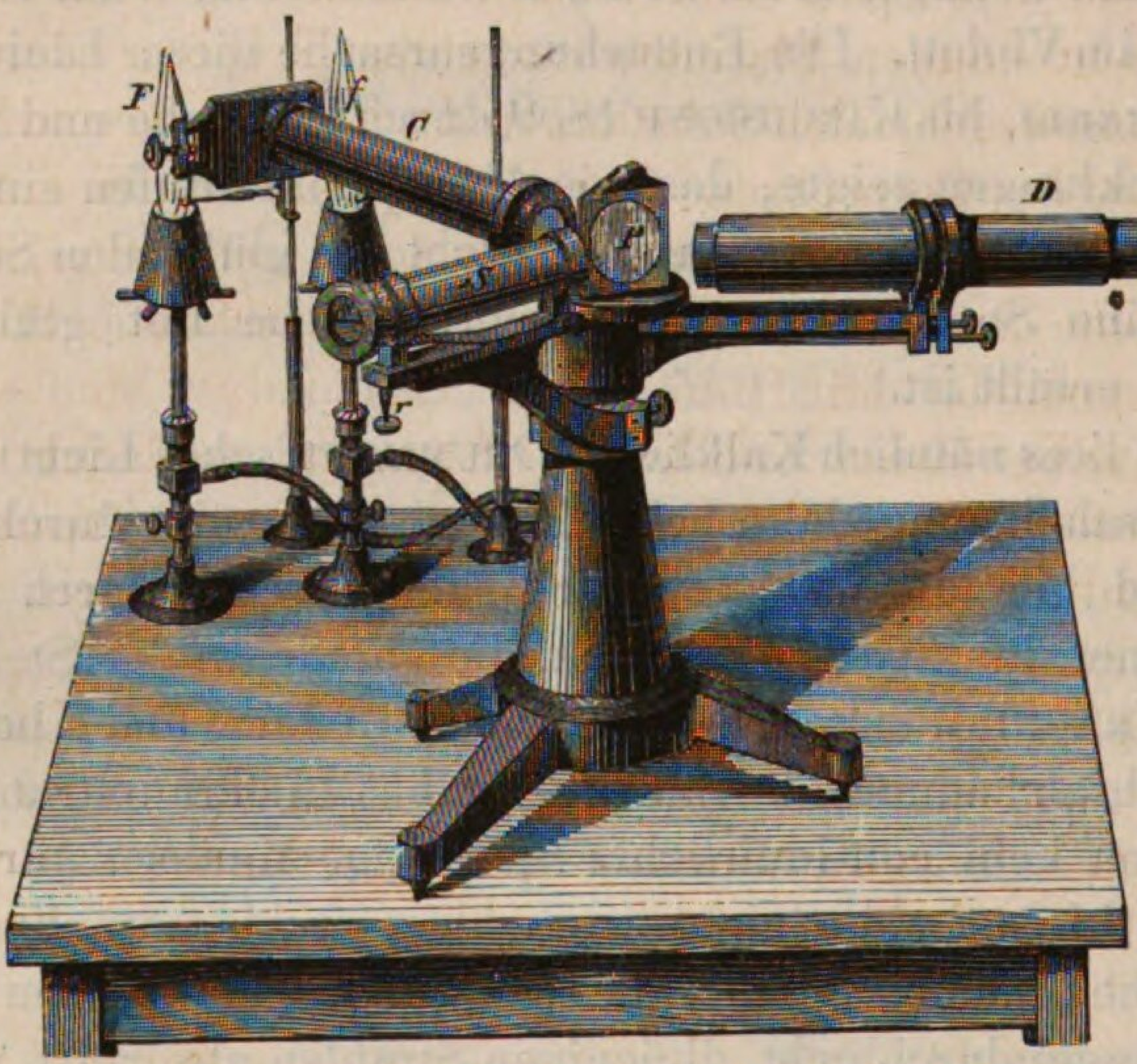


Fig. 61. Spectroskop nach Bunsen.

Ende ist durch eine Platte verschlossen, die mit einem verticalen, durch eine Schraube enger und weiter zu stellenden Spalt versehen ist. Das Fernrohr hat eine etwa 8-fache Vergrösserung. Das Scalenrohr hat an seinem inneren Ende ebenfalls eine Linse und ist an seinem äusseren Ende mit einem drehbaren Ringe versehen, welcher eine feine transparente Scala trägt. Die Scala ist auf photographischem Wege so verkleinert, dass ihre Theile mit blossem Auge kaum unterscheidbar sind. Beleuchtet man die Scala durch ein davor gehaltenes Licht, so werden die durch sie hindurchgehenden Lichtstrahlen, indem sie auf die dem Fernrohr zugekehrte Seite des Prismas fallen, von diesem in das Fernrohr reflectirt und geben dem Beobachter ein Bild der Scala. Durch gehöriges Ausziehen des Scalenrohres, Richten desselben mittels der Schraube r und Drehen des Armes giebt man dem Bilde der Scala die gewünschte Stellung. Die Spaltplatte, welche in Fig. 62 besonders abgezeichnet ist, hat folgende Einrichtung. Durch eine Schraube s lässt sich der Spalt enger und weiter machen. Von ihm ist nur

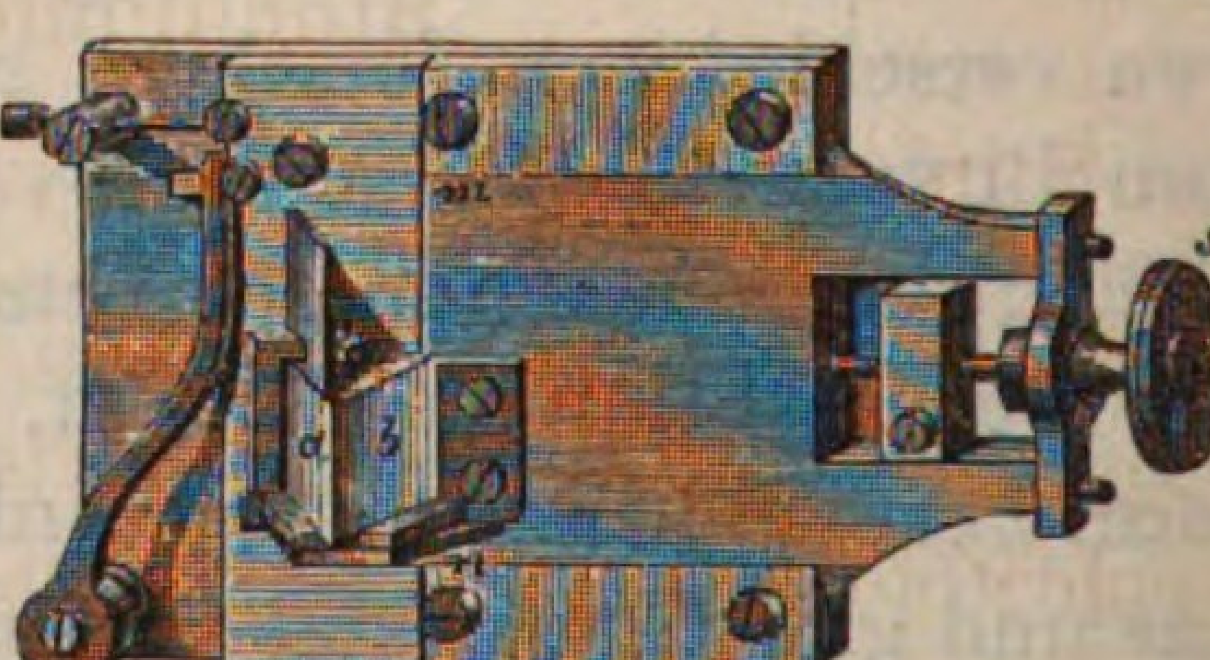


Fig. 62. Spaltplatte.

die obere Hälfte frei; eine Lichtquelle also, welche man vor den Spalt stellt, erleuchtet nur diese obere Hälfte. Die untere ist durch ein kleines gleichseitiges Prisma gedeckt, welches die Strahlen von einer seitlich aufgestellten Lichtquelle f in Folge totaler Reflexion gerade in den Spalt hineinwirft. Auf diese Weise ist es möglich, zugleich die Spectren zweier Lichtquellen zu beobachten und genau mit einander zu vergleichen.

Um mit diesem Apparat eine Beobachtung zu machen, orientirt man denselben zuerst ordnungsmässig, bringt dann in die Flamme F, welche gerade vor dem Spalt steht vermittels eines zu einer Oese zusammengebogenen dünnen Platindrahtes einen Tropfen oder einige Körner der zu untersuchenden Substanz und schaut in diesem Moment durch das Ocular des Fernrohres. Man sieht hellere Linien aufblitzen und durch gleichzeitige Beobachtung der Scala gelingt es, aus der Stellung und Zahl der Linien das in der Probe enthaltene chemische Element zu bestimmen. Mit Hülfe der Spectralanalyse sind seit dem Jahre 1859 vier bis dahin unbekannte Elemente entdeckt worden: Cäsium und Rubidium durch Bunsen, Thallium durch Crookes und Indium durch Reich und Richter (und [wie es scheint] ein fünftes: Gallium durch Lecocq de Boisbaudran [1875]).

Die Spectralanalyse ist sehr empfindlich. Bunsen und Kirchhoff schätzen, dass man mit ihrer Hülfe noch $^1/_{3000000}$ Mgr. eines Natronsalzes, $^1/_{1000000}$ Mgr. eines Lithiumsalzes, $^6/_{1000000}$ Mgr. von Strontium- und Calciumsalzen erkennen kann u. s. w.

ZWEITES CAPITEL.

Stöchiometrische Aufgaben.

Vorbemerkung.

Die folgenden Aufgaben sind so geordnet, dass sie sich den einzelnen Capiteln des methodischen Theiles anschliessen. Die Ueberschriften zeigen die Capitel- und Seitenzahlen an, wo sie einzuschalten sind.

Folgende Abkürzungen gelten, wie im ganzen Buche, so auch hier:

M = Meter,	CM = Cubikmeter,	Kgr. = Kilogramm,
Cm = Centimeter,	Lit. = Liter,	Gr. = Gramm,
Mm = Millimeter,	CC = Cubikcentimeter,	Mgr. = Milligramm.

I. Cursus, II. Abschnitt, III. Capitel.

S. 104.

1. Man berechne aus der Formel das spec. Gewicht a) der unterchlorigen Säure, b) des Stickoxyduls, c) des Stickoxyds, d) des Kohlenoxyds, e) der Kohlensäure, f) des Wasserdampfes, g) des Schwefelwasserstoffs, h) des Schwefelkohlenstoffes, i) des Chlorwasserstoffes. [Gleichung (1) S. 93.]

2. Wieviel wiegen a) 13,5 b) 72,7 c) 184,9 Lit.* Kohlensäure? [Gleichung (2) S. 94.]

3. Wieviel wiegen ebensoviel CM. schweflige Säure?

4. Wieviel wiegen a) 28,2 b) 37,1 c) 62,5 CC. Chlor?

5. Wieviel wiegen a) 16 b) 27 c) 83 Lit. unterchlorige Säure?

6. Wieviel wiegen a) 18,1 b) 33,5 c) 102,7 Lit. Stickoxyd?

7. Wieviel wiegen ebensoviel CM. Schwefelwasserstoff?

8. Wiewiel wiegen ebensoviel CC. Chlorwasserstoff?

9. Welches Volum nehmen ein a) 21,7 b) 58,1 c) 90,0 Gr. Stickoxydul? [Gleichung (3) S. 95.]

10. Welches Volumen nehmen ein ebensoviel Gr. Schwefelwasserstoff?

11. Welches Volum nehmen ein a) 80,2 b) 142,0 c) 170,2 Kgr. Chlorwasserstoff?

12. Welches Volum nehmen ein a) 1,05 b) 6,23 c) 11,03 Kgr. Wasserstoff?

13. Welches Volum nehmen ein ebensoviel Gr. Luft?

14. Wieviel wiegen a) 10 Lit. Wasserstoff, gemessen bei 10° und 750 Mm., b) 40 Lit. bei —10° und 900 Mm., c) 60 Lit. bei + 40° und 1000 Mm. ($V = 10$; $p = 750$; $t = 10$; $x = V_0$ Krth. $= \frac{Vp}{(1+\alpha t)760}$ Krth.; s. Gleichung (4*) auf S. 99)?

15. Wieviel wiegen a) 68 Lit. Kohlensäure, gemessen bei —20° und 700 Mm., b) 50 Lit. bei —8° und 604 Mm., c) 42 Lit. bei 5° und 300 Mm.?

16. Wieviel wiegen a) 120 CC. Stickstoff, gemessen bei —5° und 400 Mm., b) 160 CC. bei + 5° und 500 Mm., c) 200 CC. bei 15° und 650 Mm.?

17. Wieviel wiegen a) 100 CC. Chlor, gemessen bei 92° und 1200 Mm., b) 150 CC. bei 80° und 1100 Mm., c) 220 CC. bei 60° und 1050 Mm.?

* Wo nichts Besonderes erwähnt ist, beziehen sich die Zahlenangaben bei Gasen auf Normaldruck und -Temperatur und Abwesenheit von Wasserdampf.

18. Wieviel wiegen a) 300 Lit. Sauerstoff, gemessen bei — 30° und 650 Mm., b) 440 Lit. bei — 20° und 700 Mm., c) 580 Lit. bei — 6° und 370 Mm.?

19. Wieviel wiegen a) 280 CM. Kohlenoxyd, gemessen bei 360° und 724 Mm., b) 390 CM. bei 240° und 810 Mm., c) 410 CM. bei 150° und 840 Mm.?

20. Wieviel wiegen a) 200 Lit. Stickoxyd, gemessen bei 20° und 600 Mm., b) 260 Lit. bei 30° und 750 Mm., c) 310 Lit. bei 44° und 790 Mm.?

21. Wieviel wiegen a) 290 CC. Stickoxydul, gemessen bei 40° und 120 Mm., b) 805 CC. bei 28° und 200 Mm., c) 1210 CC. bei 18° und 250 Mm.?

22. Reducire 98 CC. Kohlenoxyd, gemessen bei a) 45° und 420 Mm., b) 62° und 950 Mm., c) — 24° und 150 Mm., auf 11° und 700 Mm. [Gleichung (4) S. 98; V_1 = 98 CC.; t_1 = a) 45° b) 62° c) — 24°; p_1 = a) 420 b) 950 c) 150 Mm.; t_2 = 11°; p_2 = 700 Mm.]

23. Reducire a) 33 b) 142 c) 509 Cm. Luft, gemessen bei 17,5° und 718 Mm. auf Normaldruck und -Temperatur [s. Formel (4) S. 99].

24. Reducire 73 Lit. Chlorwasserstoff, gemessen bei a) 48° und 913 Mm., b) — 6° und 500 Mm., c) 404° und 716 Mm., auf 100° und 800 Mm.

25. Reducire 26 Lit. Sauerstoff, gemessen bei 0° und 210 Mm., auf a) 17° und 760 Mm., b) 2° und 560 Mm., c) — 20° und 103 Mm.

26. Reducire a) 213 b) 611 c) 1060 CC. Chlor, gemessen bei — 9° und 33 Mm., auf 80° und 300 Mm.

27. Reducire 500 Lit. Kohlensäure, gemessen bei Normaldruck und -Temperatur, auf a) 17,5° und 752 Mm., b) 100° und 500 Mm., c) — 10° und 380 Mm.

28. Reducire 38 Lit. Wasserstoff, gemessen bei a) 9° und 600 Mm., b) 12° und 92 Mm., c) 26° und 180 Mm., auf Normaldruck und mittlere Temperatur (17,5°).

29. Reducire a) 110 b) 2080 c) 3500 CC. Schwefelwasserstoff, gemessen bei Normaldruck und 22° auf Normaltemperatur.

30. Reducire 680 CC. Kohlensäure, gemessen bei Normaldruck und -Temperatur, auf a) — 20° und 115 Mm., b) 80° und 400 Mm., c) 150° und 900 Mm.

31. Reducire a) 93 b) 250 c) 580 CC. Stickoxydul, gemessen bei 0° und 22 Mm., auf Normaldruck.

32. Unter welchen Druck müssen a) 100 b) 220 c) 318 Lit. eines Gases, gemessen bei 0° und 600 Mm., gestellt werden, wenn dieselben bei 80° 150 Lit. sein sollen [s. Gleichung (5) S. 99)?

33. Unter welchen Druck 13 Lit. von a) 16° und 760 Mm., b) 28° und 750 Mm., c) 54° und 710 Mm., wenn sie bei 44° 20 Lit. sein sollen?

34. Unter welchen Druck 87 Lit. von 29° und 420 Mm., wenn sie bei 0° a) 53 b) 94 c) 118 Lit. sein sollen?

35. Unter welchen Druck 170 Lit. von a) —10° und 100 Mm., b) —3° und 190 Mm., c) +1° und 290 Mm., wenn sie bei 6° 500 Lit. sein sollen?

36. Unter welchen Druck 300 Lit. von —5° und 900 Mm., wenn sie bei a) +50° 480 Lit., b) 60° 562 Lit., c) 75° 811 Lit. sein sollen?

37. Auf wieviel Millimeter muss der Druck sinken, wenn ein Volum Luft, gemessen bei a) 11° und 732 Mm., b) 24° und 813 Mm., c) —16° und 1210 Mm., sich bei —2° auf das Doppelte ausdehnen soll [Gleichung (5) S. 99; $V_1 = 1$; $V_2 = 2$; $t_2 = -2$ etc.]?

38. Auf welche Temperatur muss man 260 CC. Kohlensäure, gemessen bei 20° und 117 Mm. erwärmen, wenn daraus bei 760 Mm. a) 230 b) 180 c) 130 CC. werden sollen [Gleichung (6) S. 99]?

39. Auf welche Temperatur sind 500 Lit. Luft, gemessen bei 68° und 790 Mm., abzukühlen, wenn daraus bei Normaldruck a) 475 b) 430 c) 400 L. werden sollen?

40. Bei welcher Temperatur reducirt sich ein unter normalen Verhältnissen gemessenes Gasvolum a) auf die Hälfte, b) auf ein Drittel, c) auf ein n^{tel}?

41. Bei welcher Temperatur nimmt ein unter normalen Verhältnissen gemessenes Gasvolum a) den zweifachen, b) den dreifachen, c) den n-fachen Raum ein?

42. Wie gross ist das spec. Gewicht des Stickstoffs bei 18° und 700 Mm., bezogen auf Luft von 0° und 760 Mm. [Gleichung (7) S. 102]?

43. Wie gross ist das spec. Gewicht des Chlors bei —4° und 400 Mm.?

44. Wie gross ist das spec. Gewicht des Wasserstoffs bei —16° und 800 Mm.?

45. Wie gross ist das spec. Gewicht des Kohlenoxyds bei +22° und 150 Mm.?

46. Wie gross ist das spec. Gewicht des Stickoxyduls (1,526) bei 18° und 380 Mm.?

47. Wie gross ist das spec. Gewicht des Stickoxyduls (1,04) bei 20° und 2 Atmosphären?

48. Wie gross ist das spec. Gewicht des Chlorwasserstoffs bei 9° und 1,5 Atmosphären?

49. Wie gross ist das spec. Gewicht der schwefligen Säure bei 10° und 0,5 Atmosphären?

50. Reducire 28 Lit. Luft, bei 17° und 412 Mm. feucht gemessen, auf Normaldruck und -Temperatur [Gleichung (4*) S. 99; vgl. übrigens S. 98].

51. Reducire 150 CC. Wasserstoff, bei 42° und 710 Mm. feucht gemessen, auf 17° und 750 Mm.

52. Reducire 300 Lit. Luft, bei —6° und 742 Mm. feucht gemessen, auf 15° und 740 Mm.

53. In einer graduirten Röhre fängt man bei einem Barometerstand von 752 Mm. Wasserstoff auf. Das Gasvolum findet man durch Ablesung gleich 32,75 CC. Die Temperatur beträgt a) 19° b) 26° c) 44°, und der Stand des Quecksilbers in der Röhre ist 64,5 Mm.; reducire das Gasvolum auf Normaldruck und -Temperatur.

54. Reducire dasselbe Gasvolum, wenn es unter sonst denselben Bedingungen über Wasser aufgefangen ist und der Stand des Wassers im Rohr 206 Mm. beträgt.

55. In einem Ballon schmilzt man bei 360° und einem Barometerstand von a) 738 b) 752 c) 784 Mm. ein Gas ein und findet nach dem Erkalten und Aufbrechen des Ballons den Inhalt desselben durch Ausmessen mit Quecksilber 290,5 CC. Reducire dieses Gasvolum auf Normaldruck und -Temperatur.

56. Wieviel Volum betragen 18 Gr. Kohlenoxyd, vollständig mit Wasserdampf gesättigt, bei 50° und 287 Mm.?

57. Wieviel Volum 67 Gr. Stickstoff, vollständig feucht bei a) 42° und 811 Mm., b) 54° und 609 Mm., c) 63° und 500 Mm.?

58. Wieviel Volum 11 Gr. Chlor, vollständig feucht bei —3° und 620 Mm.?

59. Wieviel Volum 60 Mgr. unterchlorige Säure, vollständig feucht, bei a) —8° und 98 Mm., b) —2° und 210 Mm., c) 8° und 560 Mm.?

60. Wieviel Volum 42 Mgr. Wasserstoff, zu 50 p. c. gesättigt, bei 8° und 410 Mm. ($w = \frac{7,9}{2}$; s. S. 101)?

61. Wieviel Volum 100 Gr. Chlorwasserstoff, zu 40 p. c. gesättigt, bei 24° und 904 Mm. $\left(w = \frac{22,2 \,.\, 40}{100}\right)$?

62. Wieviel Volum 5 Kgr. Luft, zu 10 p. c. gesättigt, bei 32° und 340 Mm.?

63. Wieviel Volum 250 CM. Luft (trocken gemessen bei 0° und 760 Mm.). zu 80° p. c. mit Feuchtigkeit gesättigt, bei +40°?

I. Cursus, II. Abschnitt, IV. und V. Capitel.

S. 127.

64. Wieviel Procent Sauerstoff enthalten a) die unterschweflige, b) die schweflige und c) die Schwefelsäure?

65. Wieviel Kohlenoxyd kann durch unvollkommene Verbrennung von 67 Gr. einer Holzkohle, welche 9,7 p. c. fremde Bestandtheile enthält, entstehen?

66. Wieviel Sauerstoff würde die so erhaltene Menge Kohlenoxyd zur vollkommenen Verbrennung noch brauchen?

67. Wieviel Wasser geben 48,5 Gr. krystallisirte Oxalsäure bei 100^0 ab.

68. Wieviel Kohlenoxyd entsteht aus dem Rückstande bei stärkerem Erhitzen (vgl. S. 85).

69. Wieviel Volum Sauerstoff erhält man a) aus 36,8 b) 67,2 c) 113,9 Gr. Quecksilberoxyd?

70. Wieviel Gramm Sauerstoff ist in a) 203,4 b) 269,7 c) 417,8 Lit. Luft enthalten?

71. Wieviel Cubikcentimeter Luft verbraucht man zur vollständigen Verbrennung von a) 7,16 b) 25,9 c) 42,7 Kgr. Schwefel, welcher 5,7 p. c. Verunreinigungen enthält?

72. Wieviel Liter Wasserstoff erhält man durch die Elektrolyse von a) 7,2 b) 13,9 c) 44,2 Gr. Wasser?

73. Wieviel Gramm Kohlensäure absorbiren a) 5,8 b) 16,2 c) 29,3 Lit. Wasser bei gewöhnlichem Druck und 0^0?

74. Wieviel Wasser erhält man als Nebenproduct bei der Reduction von a) 32,6 b) 67,3 c) 93,5 Gr. Kupferoxyd?

75. Wieviel metallisches Blei kann man durch Reduction von a) 80,4 Gr., b) 1,67 Kgr., c) 4,39 Kgr. Bleioxyd gewinnen?

76. Wieviel Wasserstoff erhält man durch Reduction von Wasser mittels a) 0,087 b) 0,124 c) 1,021 Gr. Natrium?

77. Wieviel Liter Wasserstoff werden unter Anwendung der gleichen Mengen Kalium gewonnen?

78. Wieviel Wasserstoff erhält man durch Einwirkung von Wasserdampf auf a) 92,4 b) 170,6 c) 239,4 Gr. Eisen, wenn letzteres sich dabei zu Fe_3O_4 (Eisenoxyduloxyd) oxydirt?

79. Wieviel arsenige Säure wird als Nebenproduct beim Rösten von a) 32,9 b) 80,7 c) 117,23 Kgr. eines Kieses gewonnen, welcher im Durchschnitt 10,5 p. c. Arsen enthält?

80. Wieviel schweflige Säure entsteht beim vollständigen Rösten von a) 2,7 b) 16,2 c) 19,3 Kgr. reiner Zinkblende ZnS?

81. Wieviel Raum nehmen die hierbei entweichenden gemischten Gase bei 250° und 740 Mm. ein, wenn die zum Rösten verbrauchte Luft dabei 80 p. c. ihres Sauerstoffs abgegeben hat?

82. Wieviel Liter reiner Sauerstoff wird zur vollständigen Röstung von a) 18,7 b) 37,6 c) 105,3 Gr. Schwefelkupfer CuS_2 verbraucht?

83. Wieviel Luft von 10° und 700 Mm. wäre hierzu nöthig, wenn von dem Sauerstoff derselben 92 p. c. verbraucht würden und 11,5 p. c. des Sulphids unoxydirt bleiben?

84. Wieviel Schwefel braucht man, um a) 16,2 b) 21,9 c) 36,4 Gr. Bleioxyd in Schwefelblei PbS umzuwandeln?

85. Wieviel Gramm Sauerstoff erhält man, wenn man a) 17,1 b) 53,9 c) 115,6 Gr. reinen Kalk durch Chlor in Chlorcalcium umwandelt?

86. Wieviel Liter Chlor werden hierzu verbraucht?

87. Wieviel Chlorschwefel SCl_2 entsteht durch Rösten von a) 8,6 b) 11,9 c) 16,7 Gr. Schwefeleisen FeS im Chlorstrom?

88. Wieviel Liter Chlor werden hierzu verbraucht?

89. Wieviel Schwefeleisen FeS ist nöthig, um a) 6,3 b) 19,1 c) 74,5 Gr. Eisenchlorid zu erzeugen?

90. Wieviel Liter Chlor sind erforderlich, um a) 110,1, b) 122,4 c) 136,3 Gr. Schwefelkohlenstoff CS_2 in Vierfach-Chlorkohlenstoff zu verwandeln?

91. Wieviel Antimonsäure entsteht durch Vermischen von a) 3,5 b) 8,6 c) 18,2 Gr. Antimonchlorid mit Wasser?

92. Wieviel Chlorwasserstoffgas braucht man zur vollständigen Umwandlung von a) 13,4 b) 16,6 c) 34,6 Gr. Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid?

93. Wieviel Wasser entsteht hierbei?

94. Wieviel Bleioxyd kann durch a) 5,1 b) 12,7 c) 34 Gr. Schwefelwasserstoff vollständig in Schwefelblei umgewandelt werden?

95. Wieviel Schwefelwasserstoff kann durch a) 86,4 b) 133,9 c) 214,4 Gr. Zinkoxyd zersetzt werden?

96. Wieviel Schwefelzink entsteht hierbei und wieviel Wasser tritt als Nebenproduct auf?

97. Welches Volum schweflige Säure erhält man durch Verbrennung von a) 80 b) 319 c) 1202 Gr. Schwefel (mit 5,5 p. c. fremden Beimengungen), wenn die Temperatur des Gases 230° und der Druck 740 Mm. beträgt?

98. Wieviel CM. Kohlensäure, reducirt auf Normaldruck und -Temperatur, sind in 10,000 CM. Luft enthalten, gemessen bei a) 18°

und 700 Mm., b) 0° und 710 Mm., c) —13° und 730 Mm., wenn der Gehalt der fraglichen Luft an Kohlensäure 0,2 p. c. beträgt?

99. Wieviel Volum Kohlensäure werden durch vollkommene Verbrennung von 30 Kgr. Holzkohle, welche 88,5 p. c. Kohlenstoff enthält, erhalten, wenn Temperatur und Druck des Gases a) 400° und 750 Mm., b) 600° und 700 Mm., c) 800° und 720 Mm. betragen sollen?

100. a) Man lässt 0,274 Gr. einer leicht flüchtigen Flüssigkeit in einer graduirten Röhre über Quecksilber, welche man auf der Temperatur 150° erhält, verdampfen; das abgelesene Gasvolum ist = 280 CC., bei einem Barometerstand von 743 Mm., während der Niveauunterschied des Quecksilbers in und ausserhalb der Röhre 24,2 Mm. beträgt; a) wie gross ist das Volum des Dampfes, reducirt auf 0° und 760 Mm.? b) wie gross ist das spec. Gewicht desselben, bezogen auf Luft von 0° und 760° Mm.?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 0,692 Gr., $t = 88,5$, $V = 276$ CC., Barometer 770,2 Mm., Niveaudifferenz = 10,7 Mm. Dieselben Fragen.

c) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 0,521 Gr., $t = 124,2^0$, $V = 340$ CC., Barometer 742,2, Niveaudifferenz = 23,5 Mm. Dieselben Fragen.

101. a) In einer graduirten Röhre hat man ein gewisses Volum Luft durch Wasser abgesperrt und lässt den Sauerstoff daraus (durch Phosphor) vollständig absorbiren. Es bleiben zurück 98,5 CC. Stickstoff, vollkommen mit Wasserdampf gesättigt, gemessen bei 17°. Der Barometerstand beträgt im Augenblick des Ablesens 748 Mm. und der Niveauunterschied des Wassers innerhalb und ausserhalb der Röhre 244,5 Mm. Wieviel Volum trockner Sauerstoff (auf Normaldruck und -Temperatur reducirt) ist durch den Phosphor verbraucht?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 105 CC. Stickstoff, vollständig feucht bei 22°, Barometerstand 720 Mm., Niveauunterschied 281,5 Mm.

c) Dieselbe Aufgabe: 62 CC. Stickstoff, vollkommen feucht bei 8°, Barometerstand 770 Mm., Niveauunterschied 210,2 Mm.

102. a) In einem Generatorofen (S. 84) werden 250 Kgr. Steinkohlen mit einem Gehalt von 84 p. c. Kohlenstoff und 4 p. c. Wasserstoff vollständig vergast. Nimmt man nun an, dass aller Kohlenstoff in CO verwandelt und aller Wasserstoff in freiem Zustande ausgeschieden ist, und dass ferner genau soviel Luft verbraucht wurde, als nöthig ist, um dieses Resultat zu erzielen, so fragt sich: a) Wieviel Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff enthält das dadurch gewonnene

Gas? b) Wieviel CM. beträgt jedes einzelne dieser Gase bei 0° und 760 Mm.? und c) wieviel die Gesammtgasmenge bei 600° und 750 Mm?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 420 Kgr. Steinkohle mit 90,2 p. c. Kohlenstoff und 3,5 p. c. Wasserstoff; alles Uebrige wie unter a.

c) Dieselbe Aufgabe: 1500 Kgr. Steinkohle mit 86,5 Kohlenstoff und 4,8 p. c. Wasserstoff, sonst Alles wie unter a.

103. Wieviel Arsen kann durch a) 60 b) 215 c) 380 Lit. mit Wasserdampf gesättigter Luft, gemessen bei 22° und 730 Mm., zu arseniger Säure verbrannt werden?

104. Wieviel Kupferoxyd lässt sich durch 80 Lit. Wasserstoff, welcher bei 32° und 794 Mm. gemessen und zu 60 p. c. mit Wasserdampf gesättigt ist, reduciren?

105. Wieviel Gramm Kohlenoxyd erhält man aus 400 Lit. Kohlensäure, welche bei 10° und 800 Mm. gemessen und zu 85 p. c. mit Wasserdampf gesättigt ist, wenn man dieselbe durch glühende Kohle vollständig reducirt ($CO_2 + C = 2CO$)?

106. a) Man reducirt Wasser durch Natrium und misst das dabei auftretende Wasserstoffgas in einer durch Wasser abgesperrten Röhre. Man findet bei 18° und einem Barometerstand von 752 Mm. 220 CC. Die Niveaudifferenz zwischen dem inneren und äusseren Wasser beträgt 364,4 Mm. Wieviel Natron ist in dem Wasser gelöst?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: bei 20° und 785 Mm. 180 CC., Niveaudifferenz 262,8 Mm.

c) bei 10° und 710 Mm. 380 CC., Niveaudifferenz 402,2 Mm.

II. Cursus, I. Abschnitt, I. Capitel.

S. 137.

107. Wieviel Procent Wasser enthält a) das Kalihydrat, b) das Kalkhydrat und c) das Schwefelsäurehydrat?

108. Wieviel Wasser binden a) 17,3 b) 60,4 c) 139,8 Gr. Schwefelsäureanhydrid, um in reines Hydrat überzugehen?

109. Wieviel Wasser gehört zum Löschen von a) 5,4 b) 32,3 c) 54,3 Ctr. gebranntem Kalk?

110. Wieviel Schwefelsäurehydrat wird durch a) 13,4 b) 14,6 c) 84,2 Gr. Kalihydrat neutralisirt?

111. Wieviel schwefels. Kali (wasserfrei) kann aus a) 3,6 b) 64,7 c) 128,4 Gr. Kalihydrat dargestellt werden?

112. Wieviel Procent Wasser enthält das krystallisirte: a) kohlensaure Natron, b) schwefelsaure Natron, c) der krystallisirte schwefel-

saure Kalk, d) die krystallisirte schwefelsaure Magnesia, e) der Eisenvitriol, f) der Zinkvitriol und g) der Kupfervitriol?

113. Wieviel Wasser binden a) 18 b) 41 c) 92 Gr. gebrannter Gyps?

114. Wieviel Wasser ist nöthig, um a) 100 b) 59,4 c) 13,5 Gr. entwässerten Kupfervitriol in krystallisirtes Salz zu verwandeln?

115. Welchen Gewichtsverlust erleiden a) 144 b) 217 c) 369 Gr. krystallisirter Zinkvitriol beim Entwässern?

116. Wieviel krystallisirten Kupfervitriol kann man erhalten durch Auflösen von a) 17,4 b) 84,9 c) 216,7 Gr. Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure?

117. Wieviel Schwefelsäurehydrat braucht man, um a) 93 b) 206 c) 400 Gr. Magnesia in schwefels. Magnesia umzuwandeln?

118. Wieviel krystallisirtes Salz gewinnt man aus den obigen Mengen?

119. Wieviel krystallisirten Gyps muss man in Arbeit nehmen, um a) 1,5 Ctr., b) 34,7 Kgr., c) 16,5 Gr. wasserfreien Gyps zu erzeugen?

120. Wieviel Procent Kali enthält der krystallisirte Alaun?

121. Wieviel Procent Krystallwasser sind in ihm enthalten?

122. Wieviel Procent Chromoxyd enthält der krystallisirte Chromalaun.

123. Wieviel krystallisirtes kohlens. Natrium braucht man zur Darstellung von a) 13,4 b) 86,5 c) 144,9 Gr. krystallisirtem kohlens. Kalinatrium?

124. Wieviel krystallisirter Alaun lässt sich aus a) 21,2 b) 39,4 c) 80,7 Gr. Thonerde Al_2O_3 darstellen?

125. In welchem Verhältniss sind Aluminiumchlorid und Chlorkalium zu mischen, um daraus Kaliumaluminiumchlorid darzustellen?

126. Wieviel Procent Chlor sind in dem Kaliumzinkchlorid enthalten?

127. Wieviel Chlorwasserstoff HCl ist nöthig, um a) 83 b) 104,9 c) 201,7 Gr. Natronhydrat in Chlornatrium zu verwandeln?

128. Wieviel Kupferoxyd und wieviel Chlorwasserstoff braucht man zur Darstellung von a) 5,4 b) 29,1 c) 38,7. Kgr. Kupferchlorid?

129. Wieviel Chlorcalcium erhält man durch Auflösen von a) 3,2 b) 15,9 c) 64,8 Kgr. gebranntem Kalk, der 14,9 p. c. Verunreinigungen enthält, in Salzsäure?

130. Wenn die Löslichkeit des krystallisirten Barythydrats ($BaO,H_2O + 8H_2O$) = 1 : 20 ist, wie viel schwefelsauren Baryt kann man dann durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure aus a) 160 b) 230 c) 417 Gr. gesättigten Barytwassers erhalten?

131. Wieviel Gr. Kohlensäure kann man durch a) 50 b) 84 c) 116 Gr. Kalk absorbiren?

132. Wieviel Gr. kohlensauren Kalk kann man durch Sättigung von Kalk mit a) 18 b) 23 c) 64 Gr. Kohlensäure darstellen?

133. Wieviel Gr. Kohlenstoff müssen verbrannt werden, wenn durch Absorption der dabei entstehenden Kohlensäure ein mit Kalihydrat gefülltes Rohr um a) 0,927 b) 0,813 c) 0,421 Gr. an Gewicht zunehmen soll?

134. Wieviel Liter Kohlensäure von 14^0 und 754 Mm. sind durch ein Kaliabsorptionsrohr passirt, wenn dasselbe um a) 4,2 b) 5,7 c) 6,9 Gr. an Gewicht zugenommen hat?

135. Wieviel Volumprocent Kohlensäure enthält eine trockene Luft, wenn 1500 Liter derselben, gemessen bei $23{,}5^0$ und 692 Mm., durch ein Kaliabsorptionsrohr geleitet, eine Gewichtszunahme von a) 0,421 b) 0,684 c) 0,888 Gr. bewirken?

136. Wieviel Gewichtsprocent Kohlensäure enthält eine Luft, wenn man aus 6,5 Lit. derselben, feucht gemessen bei 22^0 und 710 Mm., durch Schütteln mit Kalkwasser a) 0,012 b) 0,029 c) 0,123 Gr. kohlensauren Kalk erhält?

137. Wieviel Liter schwefliger Säure, gemessen bei a) 15^0 und 810 Mm., b) 0^0 und 605 Mm., c) -2^0 und 930 Mm., kann man durch 2 Kgr. Natronlauge von 20 p. c. Hydratgehalt binden?

II. Cursus, I. Abschnitt, II. Capitel.

S. 143.

138. Wieviel krystallisirter Eisenvitriol wird durch Auflösen von a) 4,3 b) 30,7 c) 35,9 Gr. Eisen mit 7,3 p. c. Verunreinigungen in verdünnter Schwefelsäure erhalten?

139. Wieviel Zink mit 5,3 p. c. Verunreinigungen ist nöthig zur Füllung eines cylindrischen Gasometers von a) 5 Dm. Höhe und 3,2 Dm. Durchmesser, b) 2,4 Dm. Höhe und 1,8 Dm. Durchmesser, c) 1,3 Dm. Höhe und 6,1 Dm. Durchmesser?

140. Wieviel verdünnte Schwefelsäure von 87,13 p. c. reinem Hydrat, SH_2O_4, braucht man zur Auflösung von a) 13,3 b) 32,7 c) 85,9 Kgr. Zink mit 6,4 p. c. Verunreinigungen?

141. Wieviel wässrige Salzsäure von 28,4 p. c. Gehalt an HCl braucht man zur Auflösung von a) 11,6 b) 51,2 c) 117,9 Gr. reinem Zink?

142. Wieviel Aluminiumchlorid kann man aus a) 21,6 b) 74,4 c) 113,2 Gr. wässriger Salzsäure von 23 p. c. Gehalt an HCl bereiten?

143. a) Durch Auflösung von Magnesium in verdünnter Schwefelsäure hat man 267,5 CC. Wasserstoffgas erhalten, welches bei 12,5° und 793,2 Mm. gemessen und überdies vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist; wie viel Magnesium ist gelöst worden und wie viel Schwefelsäurehydrat wurde dazu verbraucht?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 420 CC. HCl bei 2° und 720 Mm. zu 50 p. c. mit Dampf gesättigt.

c) Dieselbe Aufgabe: 220 CC. bei 30, 5° und 680 Mm. zu 80 p. c. mit Dampf gesättigt.

144. a) Es werden 10 Gr. Zink in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das dabei entwickelte wohlgetrocknete Wasserstoffgas zum Aufblasen eines Gummiballons verbraucht. Wenn der Rauminhalt des Ballons im aufgeblasenen Zustande 3,2 Liter und die Temperatur 21° beträgt, unter welcher Spannung befindet sich das Gas in dem Ballon?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 8 Gr. Zink, 2,63 Lit. bei 14°.

c) Dieselbe Aufgabe: 15 Gr. Zink, 5,82 Lit. bei 29°.

145. a) Auf ähnliche Weise wurde ein Gefäss durch Auflösen von Zink unter Verbrauch von 120 Gr. Schwefelsäurehydrat gefüllt. Die Spannung im Gefäss beträgt 920 Mm., der Inhalt desselben 24 Liter. Wie hoch ist die Temperatur?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 100 Gr. Schwefelsäurehydrat, 980 Mm. Spannung im Gefäss, 24 Lit.

c) 165 Gr. Schwefelsäurehydrat, 782 Mm. Spannung im Gefäss, 32 Lit.

146. Ein Ballon von 28 Liter soll bei — 9° mit Wasserstoff gefüllt werden, welcher bei dieser Temperatur vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist; die innere Spannung des Gases soll a) 1,4 b) 1,9 c) 2,5 Atm. betragen; wie viel Zink und Schwefelsäurehydrat wird dazu verbraucht?

II. Cursus, I. Abschnitt, III. Capitel.

S. 160.

147. Wieviel Kupferoxyd gewinnt man durch Glühen von a) 16 b) 53 c) 91 Gr. krystallisirtem Kupfervitriol?

148. Wieviel beträgt der Gewichtsverlust, wenn man a) 17,4 b) 46,3 c) 81,4 Gr. krystallisirtes salpetersaures Blei (wasserfrei) bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt?

149. Wieviel Procent beträgt der Gewichtsverlust, wenn man krystallisirten Kupfervitriol a) vorsichtig entwässert, b) bis zur vollständigen Austreibung der Säure glüht?

150. Wieviel Aetzkalk kann man aus a) 22,5 b) 69,3 c) 83,3 Ctr. kohlensaurem Calcium darstellen?

151. Wieviel Kalilauge von 32,5 p. c. Gehalt an reinem Kalihydrat ist erforderlich zur Zersetzung von a) 28,1 b) 36,5 c) 48,6 Gr. krystallisirtem $CaCl_2,6H_2O$?

152. Wieviel Kalilauge von demselben Gehalte ist nöthig zur Zersetzung von a) 1,4 b) 4,7 c) 11,2 Kgr. krystallisirtem Eisenvitriol?

153. Wieviel Kalilauge von 34,4 p. c. Gehalt an Kali (Anhydrid) ist nöthig zur Zersetzung von a) 116,1 b) 147,3 c) 201,8 Gr. Kupfervitriol?

154. Wieviel Ammoniakflüssigkeit von 18 p. c. Ammoniumoxyd (AmO) ist nöthig zur Zersetzung von a) 18,2 b) 33,5 c) 74,1 Gr. krystallisirtem Kalialaun?

155. Wieviel Ammoniakflüssigkeit von einem Gehalte an 27 p. c. Ammoniak (NH_3) ist erforderlich zur Zersetzung von a) 18,6 b) 42,5 c) 94,9 Gr. salpetersaurem Blei?

156. Wieviel Kalkhydrat erhält man durch Zersetzung von a) 16,7 b) 29,9 c) 51,4 Gr. krystallisirtem schwefelsauren Calcium?

157. Wieviel Kupferoxydhydrat, $Cu(HO)_2$, erhält man durch Zersetzung von a) 19,6 b) 76,2 c) 83,1 Gr. Kupferchlorid?

158. Wieviel Eisenoxydhydrat, $Fe_2(H_2O)_3$, durch Zersetzung von a) 14,9 b) 61,4 c) 159,8 Gr. Eisenchlorid?

159. Wieviel Kalilauge von 21 p. c. Kalihydrat ist nöthig zur Fällung und Wiederauflösung von a) 36,4 b) 88,9 c) 117,6 Gr. Zinkvitriol? (Zum Auflösen von ZnO ist K_2O nöthig.)

160. Wieviel krystallisirte Borsäure, $B(HO)_3$, erhält man durch vollständige Zersetzung von a) 49,6 b) 54,9 c) 61,7 Gr. krystallisirtem Borax (zweifach borsaurem Natron), $Na_2B_4O_7 + H_2O$, wenn 15,7 p. c. der im Salze enthaltenen Gesammtmenge der Säure in der Flüssigkeit gelöst bleibt?

161. Wieviel Gramm Kohlensäure durch Zersetzung von a) 28 b) 60 c) 79 Gr. kohlensaurem Calcium?

162. Wieviel Gramm Kohlensäure durch Zersetzung von a) 62 b) 139 c) 411 Gr. krystallisirtem kohlensauren Natrium?

163. Wieviel Gramm schweflige Säure durch Zersetzung von a) 80 b) 216 c) 402 Gr. krystallisirtem schwefligs. Natrium, $Na_2(SO_3)+7H_2O$?

164. Wieviel wässrige Schwefelsäure von 72 p. c. Gehalt an

Schwefelsäurehydrat ist nöthig, um a) 93 b) 117 c) 164 Gr. kohlens. Magnesium, $Mg(CO_3)$, aufzulösen?

165. Wieviel Liter Kohlensäure werden durch Zersetzung der in Aufgabe 15 angegebenen Mengen erhalten?

166. Wieviel Liter Kohlensäure kann man durch die in Aufgabe 164 gefundenen Mengen wässriger Schwefelsäure aus kohlensaurem Calcium austreiben?

167. Wieviel Liter Chlorwasserstoffgas erhält man aus a) 230 b) 434 c) 517 Gr. Kochsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure?

168. Wieviel verdünnte Schwefelsäure von 83 p. c. Hydratgehalt muss man zur Zersetzung von a) 39,5 b) 72,1 c) 110,4 Gr. Kochsalz verwenden, wenn saures schwefelsaures Natrium resultiren soll?

169. Wieviel Kochsalz muss zur Darstellung von a) 56 b) 92 c) 121 Liter wässriger Salzsäure von 40,7 p. c. Gehalt an HCl (deren specifisches Gewicht = 1,20 ist) angewendet werden?

170. Wieviel Liter 30-proc. Salzsäure (deren sp. Gew. = 1,15 ist) erhält man durch Zersetzung der in Aufgabe 168 angegebenen Kochsalzmengen?

171. Wieviel Fluorcalcium ist zur Darstellung von a) 26,8 b) 415 c) 673 Gr. wässriger, 23,4-proc. Fluorwasserstoffsäure nöthig?

172. Wieviel Fluorwasserstoffgas gehört zur Umwandlung von a) 8,4 b) 13,5 c) 17,7 Gr. Kieselsäure SiO_2 in $SiFl_4$?

173. Wieviel Fluorsilicium gehört zur Bildung von a) 48,1 b) 63,2 c) 74,7 Gr. Kieselfluorwasserstoffsäure?

174. Wieviel Kieselsäure scheidet sich hierbei ab?

175. In welchem Verhältniss müssen Quarzsand (SiO_2), Flussspath und käufliche Schwefelsäure $H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$ gemischt werden, um sogleich Fluorsilicium zu geben?

176. Wieviel Chlorsilber erhält man durch Fällen von a) 29,4 b) 16,2 c) 9,8 Gr. salpeters. Silber?

177. Wieviel salpeters. Silber wird zersetzt durch a) 82,5 b) 94,9 c) 117,4 Gr. wässrige Salzsäure von 40-proc. ClH-Gehalt?

178. Wieviel schwefelsaures Barium entsteht durch Fällen von a) 36 b) 70 c) 112 Gr. Chlorbarium?

179. Wieviel Schwefelsäurehydrat ist in einer Flüssigkeit enthalten, die mit überschüssigem Chlorbarium einen Niederschlag von a) 2,05 b) 1,92 c) 5,4 Gr. schwefels. Barium giebt?

180. Wieviel Baryt enthält eine Flüssigkeit, die durch Fällen mit überschüssiger Schwefelsäure einen Niederschlag von a) 0,927 b) 0,263 c) 0,026 Gr. schwefels. Barium giebt?

181. Wieviel Silber enthält eine Flüssigkeit, welche mit Chlor-

natriumlösung einen Niederschlag von a) 0,652 b) 0,42 c) 0,304 Gr. Chlorsilber giebt?

182. Wieviel Chlorblei erhält man durch Fällen von a) 22 b) 13 c) 7,4 Gr. salpeters. Blei, wenn 1 Thl. Chlorblei in 135 Thln. Wasser löslich ist und die Gesammtmenge des Wassers 467 CC. beträgt?

183. Wieviel Chlorblei erhält man durch Fällung von a) 250 b) 402 c) 675 CC. verdünnter Chlorwasserstoffsäure, die im Liter 320 Gr. Chlorwasserstoff enthält, unter Berücksichtigung der in der Flüssigkeit gelöst bleibenden Menge?

184. Wieviel krystallisirten schwefels. Kalk gewinnt man durch Zusatz von a) 824 b) 875 c) 1451 CC. verdünnter Schwefelsäure (deren spec. Gew. 1,333 und deren Gehalt an Schwefelsäurehydrat 43 p. c. beträgt) zu überschüssigem Chlorcalcium, wenn der Gyps in 380 Thln. kalten Wassers löslich ist?

185. Wieviel Gyps scheidet sich beim Erhitzen von a) 1,42 b) 2,63 c) 5,81 Lit. kalt gesättigter Gypslösung aus, wenn der Gyps in 380 Thln. kalten und 388 Thln. warmen Wassers löslich ist?

186. Wieviel Procent Natronhydrat ist in einer Lösung enthalten, von welcher 30 CC. a) 54,1 b) 66,5 c) 69,2 CC. Normal- und a) 9,4 b) 3,3 c) 12,7 CC. Zehntel-Schwefelsäure sättigen?

187. Wieviel Procent Barythydrat $Ba(HO)_2$ ist in einer Lösung enthalten, von welcher 50 CC. a) 8,5 b) 6,6 c) 7,25 Normal- und a) 15,1 b) 3,9 c) 0,4 CC. Zehntel-Schwefelsäure brauchen?

188. Wieviel Procent wasserfreies kohlens. Natrium enthält eine käufliche calcinirte Soda, von welcher 10 Gr. a) 24,9 b) 31,7 c) 33,8 Normal- und a) 14,7 b) 2,5 c) 3,2 Zehntel-Schwefelsäure brauchen?

189. Wieviel Procent Verunreinigungen enthält eine krystallisirte Soda, von welcher 20 Gr. a) 56,5 b) 59,4 c) 63,15 Normal- und a) 24,3 b) 8,2 c) 5,3 Gr. Zehntel-Schwefelsäure brauchen?

190. Wieviel Procent Kalihydrat ist in einem käuflichen Aetzkali enthalten, von welchem 3,5 Gr. a) 28,7 b) 26,9 c) 26,4 Normal- und a) 1,6 b) 2,1 c) 10,4 Zehntel-Schwefelsäure brauchen?

191. Wieviel Procent Kalihydrat sind in einem käuflichen Aetzkali enthalten, von welchem 5,3 Gr. a) 82,7 b) 89,3 c) 92,1 Normal- und a) 4,3 b) 1,4 c) 8,4 Zehntel-Salpetersäure brauchen?

192. Wieviel Procent kohlensaures Natrium enthält eine calcinirte Soda, von welcher 5 Gr. a) 92,5 b) 91,1 c) 89,5 Normal- und a) 8,4 b) 10,5 c) 2,1 Zehntel-Salpetersäure brauchen?

193. Wieviel Procent Salpetersäurehydrat enthält eine Flüssigkeit, von welcher 40 CC. durch a) 46,8 b) 113,2 c) 82,5 Normal- und a) 10,2 b) 8,1 c) 7,5 Zehntel-Kalilösung neutralisirt werden?

194. Wieviel Procent Chlornatrium enthält eine Lösung, von welcher 5 CC. a) 64,4 b) 72,8 c) 76,8 CC. Zehntel-Silberlösung (1 Lit. enthält $^1/_{10}$ Mol. $NAgO_3$) brauchen?

195. Rohes Glaubersalz ist mit Kochsalz verunreinigt: Wieviel Procent beträgt dasselbe, wenn 5 Gr. des Salzes a) 31,5 b) 37,1 c) 64,4 Zehntel-Silberlösung brauchen?

196. Käufliche, mit Chlorkalium verunreinigte Pottasche wird in Salpetersäure gelöst und mit Zehntel-Silberlösung titrirt. Man wendet jedes Mal 5 Gr. an. Diese erfordern a) 18,2 b) 23,7 c) 34,5 Zehntel-silberlösung. Wieviel beträgt die Verunreinigung?

197. Wieviel Procent Chlorkalium enthält chlorsaures Kali, von welchem 3 Gr. a) 6,5 b) 9,1 c) 10,7 Zehntel-Silberlösung brauchen?

198. Wieviel Liter Kohlensäure, gemessen bei a) 450° und 730 Mm., b) 540° und 762 Mm., c) 210° und 620 Mm. kann man durch Glühen von 68 Gr. reinem kohlensauren Calcium erhalten?

199. Wieviel kohlensaures Calcium ist durch Glühen zersetzt worden, wenn man daraus a) 82,5 Lit. vollständig feuchter, b) 116,4 Lit. zu 42 p. c., c) 212,4 Lit. zu 81 p. c. mit Dampf gesättigter Kohlensäure, gemessen bei 35° und 694 Mm., erhält?

200. a) Man entwickelt durch Auflösen von überschüssigem Magnesit ($MgCO_3$) in 5 Kgr. wässriger Salzsäure, welche 18 p. c. Chlorwasserstoff enthält, Kohlensäure. Wieviel Volum erhält man bei 17° und 748 Mm., wenn das Gas bei dieser Temperatur zu 70 p. c. mit Wasserdampf gesättigt sein soll?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 608 Gr. mit 28 p. c. HCl, 28° und 752 Mm., zu 80 p. c. gesättigt.

c) Dieselbe Aufgabe: 3,5 Kgr. mit 35 p. c. HCl, 6° und 650 Mm., zu 44 p. c. gesättigt.

201. Man hat durch Zersetzung von krystallisirtem kohlensauren Natrium in verdünnter Schwefelsäure 55 Liter vollständig feuchter Kohlensäure erhalten, welche bei a) 2° und 781 Mm., b) 16° und 710 Mm., c) 34° und 630 Mm. gemessen 304 Liter beträgt. Wieviel jenes Salzes ist dabei zersetzt worden?

202. a) 5 Liter Wasser sollen bei 0° unter einem Drucke von 3,4 Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt werden; wieviel kohlensaures Calcium muss man dazu verwenden? (Vgl. S. 34.)

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 3,4 CM. Wasser, gesättigt bei 2,8 Atmosphären.

c) Dieselbe Aufgabe: 629 CC., gesättigt bei 8,3 Atmosphären.

203. Durch Zersetzung von schwefligsaurem Natrium ($S.Na_2O_3$) mittels 400 Gr. verdünnter Schwefelsäure (mit einem Gehalt von

84 p. c. Hydrat) wird schweflige Säure entwickelt; wieviel Volum nimmt dieselbe ein, wenn sie mit Wasserdampf zu 40 p. c. gesättigt ist bei a) 31° und 960 Mm., b) 5° und 820 Mm., c) —8° und 213 Mm.

204. 5,5 Liter vollständig feuchtes Chlorwasserstoffgas, gemessen bei a) 9° und 711 Mm., b) 31° und 645 Mm., c) —32° und 1,66 Atm. werden in eine Lösung von überschüssigem salpetersauren Silber geleitet; wieviel Chlorsilber wird erhalten?

205. a) 9 Liter zu 50 p. c. mit Wasserdampf gesättigten Chlorwasserstoffgases, gemessen bei —8° und 610 Mm., werden in frisch gefälltes, in Wasser aufgeschlemmtes kohlensaures Barium geleitet; wieviel von diesem Salz wird dadurch gelöst?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 22 Liter zu 80 p. c. gesättigt, gemessen bei —2° und 690 Mm.

c) Dieselbe Aufgabe: 923 CC. zu 42 p. c. gesättigt, bei 18° und 728 Mm.

206. Wieviel Kalilauge von a) 32 b) 20 c) 14 p. c. Hydratgehalt wird neutralisirt durch Einleiten von 18 Liter trockener schwefliger Säure, gemessen bei —4° und 800 Mm.?

207. Wieviel trockene Kieselsäure (SiO_2) erhält man durch Einleiten von a) 21 Liter trocknen Fluorsiliciumgases, gemessen bei 34°, b) 33 Lit. bei 18°, c) 88 Lit. bei 5° und normalem Druck in Wasser?

208. Wieviel Liter trockenen Fluorwasserstoff erhält man durch Zersetzung von a) 217, b) 318, c) 510 Gr. Flussspath bei 21° und 500 Mm.?

209. Wieviel Flussspath gehört zur Erzeugung von a) 11 Liter Fluorwasserstoff, gemessen bei 15° und 610 Mm., b) 24 Lit. bei 18° und 509 Mm., c) 50 Lit. bei —5° und 700 Mm.?

210. Wieviel Flussspath mit 22,2 p. c. fremden Beimengungen braucht man zur Erzeugung von 18 Lit. trocknen Fluorsiliciumgases, gemessen bei a) 17,5° und 758 Mm., b) 25° und 702 Mm., c) 36° und 640 Mm.?

211. Wieviel Liter trockenes Fluorsiliciumgas, gemessen bei a) 26° und 700 Mm., b) 13° und 711 Mm., c) 5° und 780 Mm. kann man aus 50 Gr. Flussspath erzeugen?

212. Wieviel Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht durch Einleiten von 30 Liter trockenem Fluorsiliciumgas, gemessen bei a) 40° und 810 Mm., b) 20° und 800 Mm., c) 10° und 600 Mm. in Wasser?

213. Wieviel Kieselsäure scheidet sich dabei ab?

214. Wieviel Liter Fluorwasserstoffsäure, gemessen bei a) Normaldruck und -Temperatur, b) 5° und 700 Mm., c) 22° und 950 Mm.

gehören zum Auflösen von 15 Gr. in Wasser vertheilter Kieselsäure, d. h. zur gänzlichen Umwandlung in Kieselfluorwasserstoffsäure?

II. Cursus, I. Abschnitt, IV. Capitel.

S. 162.

215. Wieviel verliert ein reines Zinkblech an Gewicht, wenn es zur vollständigen Fällung einer Lösung von a) 18,5 b) 23,4 c) 39,7 Gr. Kupfervitriol benutzt wird?

216. Wieviel Kupfer kann durch a) 6,2 b) 8,7 c) 9,5 Gr. reines Zink ausgeschieden werden?

217. Wieviel Eisen (mit 9,4 p. c. Verunreinigung) wird zur vollständigen Ausfällung von a) 30,1 b) 41,5 c) 52,7 Liter einer Lösung gebraucht, welche im Liter 219 Gr. Kupfervitriol enthält?

218. Wieviel krystallisirten Eisenvitriol erhält man hierbei als Nebenproduct?

219. Wieviel Silber ist aus einer Lösung abgeschieden worden, wenn der Gewichtsverlust, welchen das dazu verwendete Kupferblech erlitten hat, a) 19,2 b) 23,4 c) 34,1 Gr. beträgt?

220. Welche Dicke hat der Silberüberzug, der auf einer Kupferkugel von a) 2,4 b) 3,1 c) 3,6 Cm. Durchmesser entsteht, wenn man dieselbe in einer Flüssigkeit galvanisch versilbert, welche a) 0,123 b) 0,214 c) 0,253 Gr. salpetersaures Silber gelöst enthält, wenn nach dem Versuche noch a) 15,4 b) 22,9 c) 31,8 p. c. der ursprünglichen Silbermenge in der Flüssigkeit vorhanden sind?

221. Wieviel Kupfervitriol wird verbraucht, wenn man mittels desselben auf galvanoplastischem Wege einen Hohlwürfel von a) 4,2 b) 4,7 c) 5,3 Cm. Seitenlänge und a) 1,2 b) 1,4 c) 2,2 Mm. Wandstärke herstellen will?

II. Cursus, I. Abschnitt, VI. Capitel.

S. 183.

222. Wieviel Kalihydrat, welches ausser dem der Formel entsprechenden Hydratwasser noch $^1/_6$ Molekül mehr enthält, kann man aus a) 50,12 b) 64,3 c) 78,2 Kgr. roher Pottasche, die 13 p. c. Verunreinigungen enthält, gewinnen?

223. Wieviel Kalisalpeter erhält man durch Conversion von a) 24,6 b) 53,8 c) 66,5 Kgr. Chilisalpeter (mit 8,5 p. c. Verunreinigung), wenn $^1/_5$ des Salzes in der Mutterlauge bleibt?

224. Wieviel krystallisirte Soda würde man aus a) 5,5 b) 6,1 c) 7,8 Ctr. Kochsalz (mit 6,4 p. c. Verunreinigungen) erhalten, wenn die Umsetzung eine vollständige wäre und Nichts verloren ginge?

225. Wieviel salzsaures Gas (in Gewichtsmengen ausgedrückt) erhält man hierbei als Nebenproduct?

226. Wieviel gesättigte wässrige Salzsäure (mit einem Gehalte von 43 p. c. HCl) würden diese Quantitäten geben?

227. Wieviel Liter wässrige Salzsäure sind dies, wenn das spec. Gewicht der 43proc. Säure 1,21 ist?

228. Wieviel doppeltkohlensaures Natrium erhält man aus a) 5,42 b) 8,39 c) 14,72 Kgr. krystallisirter, gemengt mit je der dreifachen Gewichtsmenge calcinirter Soda?

229. Wieviel einfach-kohlensaures Natrium erhält man durch Glühen von a) 106,5 b) 144,9 c) 162,8 Gr. doppeltkohlens. Natrium?

230. Wieviel Kohlensäure entwickelt sich durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure aus a) 46,1 b) 59,3 c) 84,7 Gr. doppeltkohlensaurem Natrium?

231. Wieviel Procent Krystallwasser enthält der Borax?

232. Wieviel krystallisirte Soda braucht man zum Neutralisiren von a) 420 b) 513 c) 611 Kgr. Borsäurelösung, welche 2,8 p. c. B_2O_3 enthält?

233. Wieviel krystallisirten Borax gewinnt man daraus?

234. Wieviel krystallisirtes Bittersalz erhält man durch Auflösen von a) 18,4 b) 43,1 c) 59,2 Kgr. Magnesit (kohlens. Magnesium), welcher 19 p. c. Verunreinigungen enthält, in Schwefelsäure?

235. Wieviel verdünnte Schwefelsäure von 64 p. c. Hydratgehalt ist dazu nöthig?

236. Wieviel Kohlensäure gewinnt man hierbei als Nebenproduct?

237. Wieviel kohlensaures Magnesium lässt sich aus a) 20,6 b) 27,3 c) 31,8 Gr. reinem krystallisirten Bittersalz darstellen?

238. Wieviel Permanentweiss erhält man aus a) 13,5 b) 19,8 c) 24,2 Kgr. Witherit (mit 3,5 p. c. Verunreinigungen)?

239. Wieviel Liter Kohlensäure werden hierbei als Nebenproduct gewonnen?

240. Wieviel gebrannten Alaun erhält man aus a) 130 b) 180 c) 217 Kgr. krystallisirtem Alaun?

II. Cursus, II. Abschnitt, I. Capitel.

S. 208.

241. Wieviel Schwefelsäurehydrat ist erforderlich, um a) 5,3 b) 8,1 c) 9,6 Gr. reiner Holzkohle vollständig in Kohlensäure umzuwandeln?

242. Wieviel Liter schwefligs. Gas entstehen hierbei?

243. Wieviel Schwefelsäurehydrat ist nöthig, um a) 10,5 b) 18,9 c) 25,4 Gr. Kupfer aufzulösen?

244. Wieviel Liter schweflige Säure entstehen hierbei?

245. Wieviel Schwefelsäure braucht man zu a) 163 b) 215 c) 389 Gr. einer Goldsilberlegirung (mit 0,93 p. c. Gold)?

246. Wieviel Gold wird dabei gewonnen?

247. Wieviel Kupfer braucht man zur Zersetzung des dabei gebildeten schwefelsauren Silbers?

248. Wieviel krystallisirten Kupfervitriol erhält man als Nebenproduct?

249. Wieviel Liter Sauerstoff lassen sich bei der Zersetzung von a) 18,2 b) 33,7 c) 50,1 Gr. salpeters. Blei auffangen?

250. Wieviel Procent Wasser bindet das Salpetersäureanhydrid, wenn es sich in Salpetersäurehydrat verwandelt?

251. Wieviel Salpetersäurehydrat gehört zur Auflösung von a) 13,4 b) 22,8 c) 39,2 Gr. Kupfer?

252. Wieviel Gramm Stickoxyd entweichen hierbei?

253. Wieviel salpetersaures Kupfer erhält man als Nebenproduct?

254. Wieviel Salpetersäure braucht man zur Auflösung von a) 22,3 b) 31,2 c) 48,1 Gr. einer Legirung von 30 p. c. Kupfer und 70 p. c. Silber (angenommen, dass die Salpetersäure durch das Silber ebenfalls bis NO reducirt wird)?

255. Wieviel Chlorsilber erhält man, wenn man die so erhaltenen Lösungen mit überschüssiger Salzsäure versetzt?

256. Wieviel Salpetersäure braucht man zur Auflösung von a) 24,5 b) 28,2 c) 36,8 Gr. einer Legirung, welche 27 p. c. Gold und 73 p. c. Silber enthält (unter der bei Aufgabe 254 gemachten Annahme)?

257. Wieviel Gold bleibt dabei übrig?

258. Wieviel Kupfer braucht man zur Ausfällung der erhaltenen Silberlösung?

259. Wieviel krystallisirten Kupfervitriol gewinnt man dabei?

260. Wieviel Salpetersäurehydrat entsteht aus a) 9,2 b) 12,4

c) 15,3 Gr. Stickoxyd bei Berührung mit hinreichenden Mengen Luft und Wasser?

261. Wieviel Liter Sauerstoff erhält man durch vollständige Zersetzung von a) 316 b) 402 c) 483 Gr. chlors. Kali?

262. Wieviel Chlorkalium bleibt dabei zurück?

263. Wieviel Chlor braucht man zur Darstellung von a) 18 b) 23 c) 35 Gr. Unterchlorigsäurehydrat unter Vermittelung von Quecksilberoxyd und Wasser?

264. Den wievielten Theil des Sauerstoffs giebt die Chromsäure bei der Oxydation brennbarer Körper ab?

265. Den wievielten Theil ihres Sauerstoffs kann die Uebermangansäure abgeben a) in saurer, b) in alkalischer Lösung?

266. Durch Zersetzung von concentrirter Schwefelsäure mittels Kohle erhält man a) 10 Liter eines trockenen bei 41^0 und 730 Mm., b) 18 Lit. bei 38^0 und 750 Mm., c) 44 Lit. bei 5^0 und 650 Mm. gemessenen Gemenges von schwefliger Säure und Kohlensäure; wieviel Kohle ist dadurch oxydirt?

267. Welches ist das volumetrische Verhältniss zwischen den bei dieser Reaction auftretenden beiden Gasen?

268. Durch Einwirkung von concentrirter heisser Schwefelsäure auf Kupfer gewinnt man soviel schweflige Säure, dass dadurch a) 150 Gr. Kalilauge mit 40 p. c., b) 182 Gr. mit 24 p. c., c) 260 Gr. mit 38 p. c. Hydratgehalt gesättigt werden; wieviel krystallisirter Kupfervitriol lässt sich aus dem Rückstande von der Reaction darstellen?

269. Bei derselben Reaction wurden 17 Liter schwefligsauren Gases, völlig getrocknet und bei a) -6^0 und 420 Mm., b) -4^0 und 600 Mm., c) 17^0 und 680 Mm. gemessen, aufgefangen; wieviel Kupfer ist durch diese Reaction aufgelöst worden?

270. a) Zur Darstellung von Schwefelsäure werden 100 Centner Kupferkies ($Cu_2Fe_2S_4$) geröstet. Der Röstrückstand enthält noch 6 p. c. des ursprünglich vorhandenen Schwefels; α) wieviel wässrige Schwefelsäure von 70 p. c. Hydratgehalt gewinnt man dabei, und β) wieviel CM. Luft, von 40^0 und 730 Mm. Druck zu 80 p. c. mit Feuchtigkeit gesättigt, werden in den Bleikammern verbraucht?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: — 120 Ctr. Kupferkies, 4,5 p. c. Schwefel im Rückstand, 58 p. c. Hydratgehalt, Luft von 30^0 und 750 Mm. zu 90 p. c. gesättigt.

c) Dieselbe Aufgabe: 230 Ctr. Kupferkies, 5 p. c. Schwefel im Rückstand, 80 p. c. Hydratgehalt, Luft von 5^0 und 760 Mm., völlig gesättigt.

271. a) Bei der Zersetzung von salpetersaurem Bleioxyd durch

Glühen fängt man über Wasser von 20° 940 CC. Sauerstoff auf; der Barometerstand beträgt 752,2 und das Wasserniveau in dem Gasometer steht 42 Cm. über dem äussern Niveau; wieviel Gramm von dem Salze sind hierbei zersetzt?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 24°, 900 CC. Sauerstoff, Barometerstand 740,1 Mm., Niveaudifferenz 53 Cm.

c) Dieselbe Aufgabe: 18°, 500 CC. Sauerstoff, Barometerstand 770 Mm., Niveaudifferenz 18 Cm.

272. Man mischt 15 Liter Stickoxyd, vollständig feucht, von 16° bei 680 Mm., mit Sauerstoff; wieviel Liter hiervon, ebenfalls feucht, gemessen bei a) 24° und 700 Mm, b) 18° und 710 Mm., c) 4° und 690 Mm., sind nöthig, um das Gas über Wasser vollständig zum Verschwinden zu bringen?

273. Wieviel Liter schwefliger Säure, gemessen bei 40° und 519 Mm. vollständig trocken können durch den Sauerstoff, der durch Zersetzung von a) 50 b) 132 c) 290 Gr. salpetersaurem Bleioxyd entsteht, unter Mitwirkung von Stickoxyd und Wasserdampf in Schwefelsäure verwandelt werden?

274. a) Wieviel Liter Stickoxyd mit 80 p. c. Feuchtigkeit, gemessen bei 46° und 640,1 Mm., erhält man durch Auflösen von 28 Gr. Kupfer in Salpetersäure?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 85 p. c. Feuchtigkeit, 18° und 689 Mm., 34 Gr. Kupfer.

c) Dieselbe Aufgabe: 60 p. c. Feuchtigkeit, 8° und 790 Mm., 44 Gr. Kupfer.

275. Wenn man annimmt, dass die Zusammensetzung und die Zersetzungsproducte des Schiesspulvers die auf S. 191 angegebenen sind, fragt es sich a) wieviel Liter Gas von Normaldruck und -Temperatur durch die Explosion von 50 Gr. Schiesspulver erhalten werden; b) wieviel Liter von 5° und 780 Mm. aus 62 Gr.; c) wieviel Liter von 0° und 950 Mm. aus 120 Gr.?

276. Welchen Raum würden die unter denselben Voraussetzungen aus 240 Gr. Schiesspulver entwickelten Gase einnehmen, wenn sie eine Temperatur von 420° und eine Spannung von 4,4 Atmosphären besitzen sollten?

277. a) Wenn aus einem Geschütz von 80 Liter Rauminhalt das Geschoss mit einem Drucke von 50 Atmosphären und einer inneren Explosionstemperatur von 1200° herausgetrieben werden soll, so fragt es sich, wieviel Schiesspulver unter den gegebenen Voraussetzungen zur Explosion gebraucht werden muss?

b) Dieselbe Aufgabe mit folgenden Abänderungen: 60 Lit. Rauminhalt, 44 Atm., 1250°.

c) Dieselbe Aufgabe: 90 Lit., 30 Atm., 1150°.

278. Wieviel chlorsaures Kali ist erforderlich, wenn durch vollständige Zersetzung desselben ein cylindrischer Gasometer von a) 94 Cm. Höhe und 26 Cm. Durchmesser, b) 50 Cm. Höhe und 32 Cm. Durchmesser, c) 62,8 Cm. Höhe und 31,3 Cm. Durchmesser mit vollständig feuchtem Sauerstoffgas von 18° und unter einem Drucke von 1,6 Atmosphären gefüllt werden soll?

279. Wieviel Liter Sauerstoff von a) —10° und 360 Mm., b) —5° und 810 Mm., c) 12° und 640 Mm. Spannung erhält man durch Zersetzung von 210 Gr. chlorsaurem Kali?

280. Wieviel chlorsaures Kali muss man zersetzen, um a) 360 CC. Knallgas vollständig feucht, gemessen bei 16° und 560 Mm., b) 580 CC. von 34° und 670 Mm., c) 200 CC. von 5° und 311 Mm. zu bereiten?

281. a) Wieviel chlorsaures Kali muss man zersetzen, um a) 50 Lit. Stickoxyd unter Mitwirkung von Wasser, gemessen bei 40° und 610 Mm., b) 30 Lit. bei 20° und 700 Mm., c) 80 Lit. bei 24° und 800 Mm. vollständig in Salpetersäure zu verwandeln?

282. Wieviel chlorsaures Kali muss zu einem Gemenge von a) 86 Gr. reiner Kohle und 104 Gr. Schwefel, b) 117 Gr. Kohle und 52 Gr. Schwefel, c) 180 Gr. Kohle und 216 Gr. Schwefel gemischt werden, um letztere vollkommen zu verbrennen?

283. Wieviel Schwefelantimon, Sb_2S_3, kann durch a) 50 b) 87,5 c) 118 Gr. chlorsaures Kali vollständig zu schwefliger Säure und Antimonsäure, Sb_2O_5, verbrannt werden?

284. Wieviel Unterchlorigsäurehydrat, ClHO, erhält man durch Einwirkung von a) 4,5 b) 13,5 c) 31,6 Lit. Chlor, vollständig mit Wasserdampf gesättigt und gemessen bei 15° und 750 Mm., auf Quecksilberoxyd?

285. Wieviel Quecksilberoxychlorid entsteht hierbei?

286. In welchem Verhältniss (Näherungswerthe!) muss man Braunstein (mit 70 p. c. Mangansuperoxyd), Kochsalz und verdünnte Schwefelsäure mit 49,5 p. c. Hydratgehalt mischen, damit in dem Rückstand von der Chlorentwicklung schwefelsaures Manganoxydul und zweifachschwefelsaures Kali enthalten ist?

287. Wieviel von diesen Ingredienzen ist nöthig zur Bereitung von a) 50 Lit. Chlor, trocken gemessen bei 0° und 760 Mm., b) 81 Lit. Chlor, vollständig feucht und gemessen bei 20° und 710 Mm., c) 100 Lit. Chlor mit 80 p. c. Dampfsättigung, gemessen bei 15° und 780 Mm.?

(NB. für Kochsalz genau, und daraus mit Hülfe der in Aufgabe 286 gefundenen Näherungswerthe die anderen zu berechnen!)

288. Wieviel Chlorkalk lässt sich aus a) 1 Ctr., b) 230 c) 550 Kgr. Braunstein mit 80 p. c. Gehalt an Mangansuperoxyd bereiten, wenn das Product 30 p. c. von der Verbindung $Ca(ClO)_2$ enthält?

289. Wieviel Gramm Chromsäure kann durch Einwirkung von a) 15 Lit. bei 0^0 und 760 Mm., b) 22 Lit. bei 21^0 und 750 Mm., c) 30 Lit. bei 20^0 und 700 Mm. Druck gemessenen trockenen Ammoniakgases zu Chromoxyd reducirt werden, wenn das Ammoniak dabei seinen Wasserstoff vollständig abgiebt und der Stickstoff frei austritt?

290. Wieviel Chromoxyd entsteht in einer Chromsäuremischung, wenn dieselbe durch a) 20 b) 34,3 c) 47 Gr. einer organischen Substanz reducirt wird, welche 50 p. c. Kohlenstoff, 5 p. c. Wasserstoff und 44 p. c. Sauerstoff enthält, wenn dieselbe vollständig in Kohlensäure und Wasser verwandelt und der darin enthaltene Sauerstoff mit zur Oxydation verwendet wird?

291. Wieviel Chromalaun kann man durch Reduction eines Gemenges von a) 48 b) 182 c) 270 Gr. zweifach-chromsauren Kaliums $K_2Cr_2O_7$ und der nöthigen Menge Schwefelsäure darstellen?

292. Wieviel Mangansuperoxydhydrat scheidet sich bei der Umwandlung von a) 24 b) 58 c) 160 Gr. mangansauren Kaliums in übermangansaures Kalium ab?

293. Wieviel übermangansaures Kalium war in einer Lösung vorhanden, wenn nach vollständiger Reduction derselben unter Zusatz von Schwefelsäure a) 3,6 b) 13,4 c) 22,1 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Manganoxydul erhalten werden?

294. Wieviel übermangansaures Kalium war in einer Flüssigkeit gelöst, wenn nach vollständiger Reduction a) 8,5 b) 11,2 c) 13,7 Gr. Mangansuperoxydhydrat erhalten werden?

II. Cursus, II. Abschnitt, II. Capitel.

S. 213.

295. Wieviel Eisen löst sich, wenn man a) 28 b) 37 c) 43 Gr. schwefelsaures Eisenoxyd, $3(SO_2)Fe_2O_6$, zu Eisenvitriol reducirt?

296. Wieviel Zink löst sich unter gleicher Voraussetzung?

297. Wieviel Eisenchlorid kann durch a) 17,5 b) 42 c) 95,2 Gr. Eisen mit 4,5 p. c. fremden Beimengungen zu Eisenchlorür reducirt werden?

298. Wieviel Eisen wird hierbei gelöst?

299. Es soll Eisenvitriol durch Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt werden; stelle hierfür die Reactionsgleichung auf.

300. Wieviel wässrige Salpetersäure von 60 p. c. Hydratgehalt ist zur Oxydation von a) 19 b) 54 c) 78 Gr. krystallisirtem Eisenvitriol erforderlich?

301. Wieviel wässrige Schwefelsäure von 82 p. c. Hydratgehalt muss man zusetzen, um obige Mengen Eisenvitriol zu oxydiren?

302. Wieviel Liter Stickoxydgas, gemessen bei 8° und 750 Mm., werden hierbei frei?

303. Wieviel schwefligsaures Natron, krystallisirt mit $7H_2O$, ist erforderlich um unter Zusatz von Schwefelsäure a) 85 b) 113 c) 209 Gr. wässrige Salpetersäure von 62 p. c. Hydratgehalt zu Stickoxyd zu reduciren?

304. Wieviel krystallisirtes schwefelsaures Natrium lässt sich durch Oxydation einer entsprechenden Menge von schwefligsaurem Natrium unter Anwendung derselben Mengen Salpetersäure erzeugen?

305. Wieviel krystallisirtes schwefligsaures Natrium ist erforderlich, um eine Lösung von a) 15 b) 53 c) 84 Gr. schwefelsaurem Eisenoxyd zu Eisenvitriol zu reduciren?

306. Wieviel reines Mangansuperoxydhydrat lässt sich durch a) 12,5 b) 17,5 c) 23 Gr. entwässerte Oxalsäure ($C_2 H_2 O_4$) unter Zusatz von Schwefelsäure zu Manganvitriol reduciren?

307. Wieviel reines Mangansuperoxyd ist in einem Braunstein enthalten, wenn 5 Gr. desselben mit Oxalsäure und Schwefelsäure behandelt a) 3,2 b) 3,5 c) 3,8 Gr. Kohlensäure entwickeln?

II. Cursus, II. Abschnitt, III. Capitel.

S. 218.

308. Wieviel Gramm Sauerstoff lassen sich aus a) 260 b) 310 c) 370 Gr. einer Lösung bereiten, welche 34 p. c. Natronhydrat enthält und in der geeigneten Weise mit Chlor behandelt wird?

309. Wieviel chlorsaures Kalium entsteht durch Einwirkung von Chlor auf a) 64,2 b) 78,5 c) 93,1 Gr. Kalihydrat?

310. Wieviel Gramm Chlor braucht man zur Umwandlung von a) 18,4 b) 25,1 c) 38,5 Gr. krystallisirtem Eisenvitriol in schwefels. Eisenoxyd?

311. Wieviel übermangansaures Natrium erhält man aus a) 5,3 b) 8,1 c) 13,5 Gr. krystallisirtem Manganvitriol, nachdem man denselben durch kohlens. Natrium gefällt und mit Chlor behandelt hat?

312. Wieviel Liter Chlor werden hierbei absorbirt?

313. Wieviel kohlensaures Blei braucht man zur Darstellung von a) 11,1 b) 17,1 c) 23,8 Gr. Bleisuperoxyd?

314. Wieviel Jod ist zur vollständigen Zersetzung von a) 8,4 b) 19,8 c) 25,2 Gr. Kalihydrat erforderlich?

315. Wieviel jodsaures Kalium ist nach der Reaction in der Flüssigkeit gelöst?

316. Wieviel Liter Sauerstoff lassen sich entwickeln, wenn man 500 Gr. einer Natronlösung von a) 18 b) 25 c) 31 p. c. Natronhydratgehalt unter Zusatz von Cobaltoxydhydrat vollständig mit Chlor sättigt?

317. Wieviel Braunstein mit 85 p. c. Gehalt an Mangansuperoxyd braucht man, um aus einer Kalkmilch, welche a) 210 b) 318 c) 460 Gr. Kalkhydrat enthält, den Sauerstoff des Oxyds vollständig auszutreiben und durch Chlor zu ersetzen?

318. Wieviel verdünnte Schwefelsäure mit 55 p. c. Hydratgehalt ist zu dieser Chlorentwicklung erforderlich, wenn der Rückstand von der Chlorbereitung schwefels. Manganoxydul und zweifach-schwefels. Natrium enthalten soll?

II. Cursus, II. Abschnitt, IV. Capitel.

S. 222.

319. Man löst 0,6 Gr. Oxalsäure in Wasser, versetzt mit Schwefelsäure und titrirt mit einer Chamäleonlösung, von der man 38,4 CC. verbraucht. Wieviel disponibeln Sauerstoff enthält jeder CC. dieser Lösung und wieviel CC. muss man auf 1 Liter verdünnen, um Zehntel-Normallösung zu erhalten?

320. Man erhitzt eine überschüssige Lösung von (chlorürfreiem) Eisenchlorid mit 0,945 Gr. eines zu prüfenden unreinen Zinnchlorürs und titrirt mit Zehntel-Chamäleon, wovon man a) 41,4 b) 44,3 c) 49,1 CC. verbraucht. Wieviel Procent reines Zinnchlorür enthalten die Proben?

321. Man löst 0,4 Gr. reinen Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure und titrirt mit Chamäleon. Hiervon verbraucht man 27,2 CC.; wieviel disponibeln Sauerstoff enthält 1 CC. dieser Lösung, und wieviel CC. muss man auf 1 Lit. verdünnen, um Zehntel-Normal-Chamäleon (1 Lit. = 1,6 Gr. O.) zu erhalten?

322. Man löst je 0,75 Gr. dreier Eisenerzsorten in verdünnter Schwefelsäure, reducirt vollständig mit Zink und titrirt mit Zehntel-Chamäleon, von welchem man a) 28,4 b) 34,2 c) 42,8 CC. braucht. Wieviel Procent Eisen enthalten die betreffenden Erze?

323. Man hat 3 Sorten unreinen Eisenvitriol. Dieselben sollen maassanalytisch geprüft werden. Wieviel muss man von jeder Probe abwägen, um durch Titriren mit Zehntel-Chamäleon sogleich den Procentgehalt zu erfahren, und wieviel beträgt derselbe, wenn man zu dieser Menge a) 76,2 b) 84,5 c) 95,2 CC. verbraucht?

II. Cursus, III. Abschnitt, I. Capitel.

S. 227.

324. Wieviel Procent Kohlenstoff enthält das Cyan; wieviel der Cyanwasserstoff?

325. Wieviel Liter Cyanwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von a) 16 b) 27 c) 74 Gr. Cyankalium?

326. Wieviel Cyankalium ist erforderlich, um a) 102 b) 187 c) 239 Gr. wässrige 10proc. Cyanwasserstoffsäure zu bereiten?

327. Wieviel Procent Eisen enthält das krystallisirte gelbe Blutlaugensalz?

328. Wieviel Procent Kohlenstoff enthält das rothe Blutlaugensalz?

329. Wieviel Procent Schwefel enthält das Rhodankalium?

II. Cursus, III. Abschnitt, II. Capitel.

S. 238.

330. Wieviel Liter Schwefelwasserstoff erhält man aus a) 18 b) 69 c) 178 Gr. Schwefeleisen (FeS)?

331. Wieviel krystallisirten Eisenvitriol erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung von a) 100 b) 173 c) 217 Liter Schwefelwasserstoff?

332. Wieviel 48proc. wässrige Salzsäure braucht man, um a) 17 b) 62 c) 194 Lit. Schwefelwasserstoff zu bereiten?

333. Wieviel Eisenchlorür gewinnt man hierbei als Nebenproduct?

334. Wieviel verdünnte Schwefelsäure von 42 p. c. Hydratgehalt braucht man zur Zersetzung von a) 5,4 b) 8,7 c) 13,2 Kgr. Schwefeleisen mit 11,2 p. c. fremden Beimengungen?

335. Wieviel Volum Schwefelwasserstoff, mit Wasserdampf gesättigt und gemessen bei 28° und 620 Mm., werden hierbei erzeugt?

336. Wieviel Liter Sauerstoff gehören zur Oxydation von a) 15 b) 22 c) 27 Kgr. Schwefelwasserstoffwasser, welches 2 p. c. Schwefelwasserstoff gelöst enthält?

337. Wieviel Gramm Chlor gehören zur Zersetzung der obigen Mengen Schwefelwasserstoffwasser?

338. Wieviel Brom ist erforderlich, um a) 6,2 b) 8,7 c) 14,2 Gr. gelösten Schwefelwasserstoff zu zersetzen?

339. Wieviel Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einleiten von a) 26 b) 93 c) 116 Lit. Schwefelwasserstoff in Wasser, welches überschüssiges Jod enthält?

340. Wieviel Schwefeleisen mit 5,4 p. c. fremden Beimengungen ist zur Erzeugung dieser Quantitäten Jodwasserstoffsäure erforderlich?

341. Wieviel Schwefeleisen mit 16,2 p. c. fremden Beimengungen ist erforderlich, um a) 1 Kgr., b) 659 c) 218 Gr. wässrige Bromwasserstoffsäure mit 20 p. c. Säuregehalt zu erzeugen?

342. Wieviel Schwefeleisen muss man in Salzsäure lösen, um durch den hierbei entwickelten Schwefelwasserstoff a) 5,2 b) 18,4 c) 31,1 Gr. gelöstes Chlor vollständig zu beseitigen?

343. Es sollen a) 2 b) 1,3 Kgr., c) 870 Gr. Jodkalium durch Auflösen von kohlensaurem Kali in wässriger Jodwasserstoffsäure erzeugt werden; wieviel Schwefeleisen mit 10 p. c. fremden Beimengungen muss man verwenden, um den zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure aus Jod und Wasser nöthigen Schwefelwasserstoff zu entwickeln?

344. Wenn sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Bromlösung a) 2,3 b) 7,8 c) 19,4 Gr. Schwefel abgeschieden haben, wieviel Bromwasserstoffsäure ist dann in der Flüssigkeit enthalten?

345. In welchem volumetrischen Verhältniss müssen schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zusammengebracht werden, um sich geradeauf zu zersetzen?

346. Wieviel verdünnte Schwefelsäure von 66 p. c. Hydratgehalt braucht man, um durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen a) 22,4 b) 73,1 c) 110 Lit. trockne schweflige Säure, gemessen bei -2^0 und 712 Mm., zu zersetzen?

347. Wieviel Eisenchlorid kann durch a) 2,3 b) 7,1 c) 11,4 CM. Schwefelwasserstoff reducirt werden?

348. Wieviel Chromoxyd ist in einer sauren Lösung von chromsaurem Kalium enthalten, nachdem man a) 1,62 b) 5,4 c) 13,2 Lit. Schwefelwasserstoff hineingeleitet hat?

349. Wieviel Volum Schwefelwasserstoff gehören zur vollständigen Reduction einer sauren Lösung von a) 15,4 b) 19,2 c) 27,1 Gr. krystallisirter Chromsäure?

350. Wieviel Schwefel scheidet sich ab, wenn man eine saure

Lösung von a) 11,1 b) 15,4 c) 26,3 Gr. übermangansauren Kaliums mit Schwefelwasserstoff reducirt?

351. Wieviel krystallisirter Zinkvitriol war in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst, wenn man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von a) 2,4 b) 5,8 c) 7,2 Gr. Schwefelzink erhält?

352. Wieviel Zinn enthält eine Lösung von Zinnchlorür, wenn dieselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff a) 0,82 b) 1,13 c) 2,14 Gr. Zinnsulphür giebt?

353. Wieviel Schwefelkupfer erhält man durch Fällen einer Lösung von a) 13,2 b) 21,6 c) 33,4 Gr. krystallisirtem Kupfervitriol?

354. Wieviel arsenige Säure hat man in Salzsäure zu lösen, um durch nachherige Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff a) 15,2 b) 22,1 c) 28,6 Gr. Arsentrisulphid zu erhalten?

355. Wieviel Kaliumsulphhydrat entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 500 Gr. einer Kalilauge, welche a) 16 b) 21 c) 25 p. c. Kalihydrat enthält?

356. Wieviel Volum Schwefelwasserstoff braucht man, um 500 Gr. einer Ammoniakflüssigkeit, welche a) 10 b) 16,6 c) 21 p. c. Ammoniumoxydhydrat enthält, in Ammoniumsulphhydrat umzuwandeln?

II. Cursus, III. Abschnitt, III. Capitel.

S. 245.

357. Wieviel salpetersaurer Kalk entsteht, wenn in einem porösen Erdreich, welches kohlensauren Kalk enthält, a) 12,4 b) 17,1 c) 19,2 Gr. Ammoniak vollständig zu Salpetersäure oxydirt werden?

358. Wieviel Salpetersäure bildet sich bei der Verwesung von a) 15 b) 35,8 c) 40,2 Kgr. einer organischen Substanz, welche 72 p. c. Wasser und im trocknen Rückstand 14 p. c. Stickstoff enthält, sobald der Stickstoff zunächst durch Fäulniss in Ammoniak und dann durch vollständige Oxydation desselben in Salpetersäure übergeht?

359. Wieviel Volum Ammoniakgas entstehen, wenn man eine Lösung von a) 2,5 b) 6,3 c) 11,4 Gr. Salpeter durch nascirenden Wasserstoff vollständig zersetzt?

360. Wieviel Volum Ammoniakgas können sich bei der Fäulniss der in Aufgabe 358 genannten Mengen organischer Substanzen entwickeln?

361. Wieviel Salmiak erhält man aus a) 15 b) 43 c) 67 Kgr. einer wässrigen Flüssigkeit, welche 11 p. c. Ammoniak (NH_3) gelöst enthält?

362. Wieviel verdünnte Schwefelsäure von 62 p. c. Hydratgehalt braucht man zur Neutralisation der in voriger Aufgabe genannten Mengen Ammoniakflüssigkeit?

363. Wieviel Volum Wasserstoff entweichen, wenn man a) 17 b) 22 c) 26 Gr. Salmiak mit Natriumamalgam behandelt?

364. Wieviel Chlornatrium entsteht hierbei?

365. Wieviel unterphosphorigsaures Kali enthält eine Kalilösung, nachdem man dieselbe durch a) 0,85 b) 1,3 c) 1,5 Gr. Phosphor zersetzt hat?

366. Wieviel Gramm Phosphorwasserstoff werden hierbei erhalten?

II. Cursus, III. Abschnitt, IV. Capitel.

S. 258.

367. Wieviel Volum Sauerstoff sind zur vollständigen Verbrennung von a) 23 b) 65 c) 108 Lit. Sumpfgas nöthig?

368. Wieviel Sauerstoff zu den gleichen Mengen ölbildenden Gases?

369. Wieviel Volum Sumpfgas sind mit a) 14,2 b) 593 c) 870 Lit. atmosphärischer Luft zu mischen, wenn das der Verbrennungsgleichung entsprechende für die Explosion günstigste Gemenge entstehen soll?

370. Wieviel Volum ölbildendes Gas würde zu gleichem Zwecke nöthig sein?

371. Wieviel Kohlenstoff scheidet sich ab bei der Verbrennung von a) 3,4 b) 18,7 c) 64,1 Lit. Sumpfgas in überschüssigem Chlor?

372. Wieviel Kohlenstoff scheidet sich ab, wenn man die gleichen Quantitäten ölbildenden Gases in Chlor verbrennt?

373. a) Wieviel Volum Sauerstoff sind zur vollständigen Verbrennung von 100 CM. eines Leuchtgases erforderlich, welches 12 p. c. ölbildendes Gas, 79 p. c. Sumpfgas, 2 p. c. Kohlenoxyd und 7 p. c. Wasserstoff enthält?

b) Wieviel zu der gleichen Menge eines anderen Gases, welches 8 p. c. ölbildendes Gas, 81 p. c. Sumpfgas, 8 p. c. Wasserstoff und 3 p. c. Kohlenoxyd enthält?

c) Wieviel zu der gleichen Menge eines dritten Gases, welches 6 p. c. ölbildendes Gas, 83 p. c. Sumpfgas, 7 p. c. Wasserstoff und 4 p. c. Kohlenoxyd enthält?

374. Wieviel Volum dieser drei Leuchtgassorten müssen mit 1000 CM. Luft gemischt werden, um das für die Explosion günstigste Gemenge zu erzeugen?

375. Berechne den Heizwerth von 100 Kgr. trockenem Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Coaks unter Zugrundelegung der auf S. 254 angegebenen Zusammensetzung und der auf S. 255 sich findenden Verbrennungswärmen von Kohlenstoff und Wasserstoff. Hierbei soll angenommen werden, dass der in den Brennmaterialien enthaltene Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser und, wenn hierbei ein Rest bleibt, dieser mit Kohlenstoff nach der Formel CO_2 verbunden ist.

376. Berechne den Heizwerth derselben Brennmaterialien, wenn man diese zuvor durch einen Generatorofen in Kohlenoxyd und Wasserstoff umwandelt.

Druckfehler:

S. 100 Z. 1 v. o. statt (3) lies: (6)

„ 148 „ 14 „ „ „ Kupferzinkoxyd lies: Kaliumzinkoxyd.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

LEIPZIG,

DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Arendt, Rudolf,

Grundriß der anorganischen Chemie für mittlere u. höhere Schulen u. für Lehrerseminare ; mit zahlr. Repetitionsfragen u. stöchiometr. Aufgaben

Leipzig 1876

Chem. 402 c
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11332437-7